



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**NOELLE D'EMERY GOMES SILVA**

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS  
INERTES AO PETRÓLEO CRU BASEADOS EM ALUMINA-TITÂNIA  
REFORÇADOS COM ÓXIDOS DE TERRA RARA**

Recife

2020

**NOELLE D'EMERY GOMES SILVA**

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS  
INERTES AO PETRÓLEO CRU BASEADOS EM ALUMINA-TITÂNIA  
REFORÇADOS COM ÓXIDOS DE TERRA RARA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Bavaresco Sucharski.

Recife

2020

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S586d

Silva, Noelle D'Emery Gomes.

Desenvolvimento e produção de revestimentos cerâmicos inertes ao petróleo cru baseados em alumina-titânia reforçados com óxidos de terra rara / Noelle D'Emery Gomes Silva. - 2020.

168 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Bavaresco Sucharski.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2020.

Inclui Referências e Apêndice.

1. Engenharia mecânica. 2. Compósitos cerâmicos. 3. Alumina-titânia. 4.  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . 5. Revestimentos inertes. 6. Estabilidade em petróleo cru. I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Sucharski, Gustavo Bavaresco (Coorientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-29

**NOELLE D'EMERY GOMES SILVA**

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS  
INERTES AO PETRÓLEO CRU BASEADOS EM ALUMINA-TITÂNIA  
REFORÇADOS COM ÓXIDOS DE TERRA RARA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 28/2/2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. José Carlos da Silva Oliveira (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

Com muito carinho dedico este trabalho os meus pais:

Carlos Alberto da Silva e  
Adrenice D'Emery Oliveira Gomes

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde, disposição, motivação, tranquilidade e forças para escrever e terminar essa tese e conseguir mais esta vitória em minha vida.

Agradeço a meus pais, Carlos Alberto e Adrenice, pelo amor e apoio incondicional. Por todo carinho, atenção, paciência, compreensão e afeto.

Aos meus irmãos, Nelson, Natália e Lúcia, por estarem ao meu lado em todos os momentos da minha vida, pela paciência e compreensão das ausências nesta trajetória.

À Gutemberg, pela paciência, compreensão e por toda ajuda na reta final desse doutorado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava, pela confiança, paciência, orientação, incentivo, compreensão e conhecimentos passados para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ramon Cortés Paredes da Universidade Federal do Paraná, Coordenador do Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais – Labats, por ter disponibilizado o laboratório para finalização da minha pesquisa, sendo pela ajuda essencial para conclusão deste trabalho.

Aos Professor e coorientador, Gustavo por toda ajuda no processo de aspersão térmica, paciência, confiança e todo o acompanhamento da tese referente ao processo de aspersão térmica.

Aos professores do curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, pelo conhecimento e ajuda sempre que foi solicitada por contribuírem com a minha formação.

A Revesteel Metalização pela realização da aspersão térmica.

Ao Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural – Compolab, e Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais – INTM, na pessoa do Prof. Dr. Severino Urtiga, pelo uso do microscópio eletrônica de varredura e da cortadeira.

Ao Professor Doutor Júlio César de Souza, do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, pela realização do ensaio de densidade e disponibilização da estufa e da balança hidráulica do Laboratório de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da UFPE.

Aos amigos e técnicos de laboratório, Janaína,IVALDO DANTAS, Walter Leandro e Rubens Andrade pelos ensaios realizados e por sempre fazerem o possível para estarem disponíveis para me ajudar quando os solicitei.

As amigas de Laboratório de Cerâmicas Especiais: Rebeka Oliveira, Bruna Constantino, Andréa Gonçalves e Juliana Carvalho, Juliana Mendes pelo auxílio a pesquisa.

As amigas de infância, “amiguésimas”, pelo carinho, apoio, compreensão.

Ao Departamento e Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica pela oportunidade de estudos e utilização das instalações.

A Petrobrás pelo material cedido para esse estudo.

A Capes pela bolsa de doutorado.

A Propesq pelo apoio aos eventos científicos.

Ao CNPq pelo financiamento e apoio às pesquisas desenvolvidas durante estes dois anos e meio.

E por fim, agradeço a todos que contribuíram diretamente e indiretamente para esta conquista.

“A caminhada é árdua, o plantio é cansativo, mas a colheita é gratificante”.

MANUELA SEVACH

"Não existe triunfo sem perda, não há vitória sem sofrimento, não há liberdade sem sacrifício”.

SENHOR DOS ANÉIS – RETORNO DO REI

## RESUMO

A imprescindibilidade de desenvolver tecnologias que viabilizem a otimização de processos e transportes na indústria petrolífera é notória devido à suma importância dos seus derivados para a sociedade contemporânea. Sabendo-se que o petróleo cru gera ambientes hostis, devido ao caráter corrosivo e quimicamente reativo, é preciso encontrar materiais que sejam capazes de resistir às intempéries impostas, pois no processo de estocagem e transporte do petróleo, os tanques de armazenamento, que são fabricados de materiais metálicos, sofrem degradação superficial tornando-se um problema crítico na indústria petrolífera. Uma alternativa para solucionar este problema é empregar revestimentos inertes aos ambientes hostis por aspersão térmica e os materiais mais cogitados para essa aplicabilidade são as cerâmicas avançadas baseadas em alumina por possuírem alta resistência mecânica com estabilidade térmica e química. Para reduzir a fragilidade, aumentar a resistência mecânica e a tenacidade, e utilizá-las em aplicações estruturais, mecânicas e industriais, as cerâmicas são normalmente reforçadas com incorporação de um ou mais aditivo ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) para obter melhores propriedades. A adição de pequenas porcentagens de óxidos de terra rara em alumina-titânia ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ) podem aumentar consideravelmente a tenacidade destas cerâmicas. Neste trabalho, foram produzidos compósitos cerâmicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ) reforçados com óxidos de terra rara ( $\text{CeO}_2$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), com variação entre as amostras de 5% e 7% em peso de céria ou ítria e 10%, 15% e 20% em peso de titânia, os quais apresentam como características alta resistência mecânica e resistência ao ambiente hostil gerado pelo petróleo cru. Os compósitos foram produzidos por um processo termomecânico, sinterizados a uma temperatura 1350 °C e estudadas as macroestruturas, microestruturas e propriedades mecânicas através da difração de raios-X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microdureza Vickers. As análises foram realizadas e comparadas antes e após 365 dias de imersão em petróleo cru extraídos de poços de mar e terra para estudar a estabilidade dos compósitos desenvolvidos. Com os resultados, foram escolhidos 2 dos 12 compósitos cerâmicos desenvolvidos para iniciar a segunda etapa da pesquisa que compreendeu em realizar a aplicação dos revestimentos cerâmicos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  em chapas metálicas usadas na fabricação de tanques de armazenamento e transporte de petróleo. Foram utilizados os processos de aspersão térmica a plasma (APS) para os compósitos cerâmicos (*top coat*) e aspersão por High Velocity Oxi-Fuel (HVOF) para a camada metálica de ligação (*bond coat*). Para a caracterização e qualificação dos revestimentos foram realizados os ensaios de

aderência, riscamento, MEV e microscopia confocal. Os resultados indicam que os compósitos cerâmicos desenvolvidos e selecionados apresentam estabilidade em ambiente de petróleo e são adequados para aplicação de revestimentos cerâmicos para proteção de materiais metálicos.

Palavras-chave: Compósitos cerâmicos. Alumina-titânia.  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Revestimentos inertes. Estabilidade em petróleo cru.

## ABSTRACT

The indispensability of developing technologies that enable the optimization of processes and transportation in the petroleum industry is notorious due to the high importance of its derivatives for contemporary society. Knowing that crude petroleum generates hostile environments due to its corrosive and chemically reactive character, it is necessary to find materials that are able to withstand the inclemency imposed, for in the process of storing and transportation of oil, storage tanks, which are manufactured in metallic materials, suffer superficial degradation becoming a critical problem in the petroleum industry. An alternative to solve this problem is to use inert coatings to hostile environments by thermal spraying and the most considered materials for this applicability are the advanced ceramics based on alumina because they have high mechanical resistance with thermal and chemical stability. To reduce brittleness, increase mechanical strength and toughness, and use them in structural, mechanical and industrial applications, ceramics are normally reinforced with the incorporation of one or more additives ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) to obtain better properties. The addition of small percentages of rare earth oxides in alumina-titania ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ ) can considerably increase the toughness of these ceramics. In this work, we produced alumina-titania ceramic composites ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ ) reinforced with rare earth oxide ( $\text{CeO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), with a variation between the samples of 5% and 7% by weight of ceria and yttria and 10%, 15% and 20% by weight of titania, which have as characteristics high mechanical resistance and resistance to the hostile environment created by crude petroleum. The composites were produced by a thermomechanical process, sintered at a temperature of  $1350^\circ\text{C}$  and studied structural, microstructural and mechanical properties through X-Ray Diffraction, optical microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Vickers Microhardness. The analyzes were performed and compared before and after 365 days of immersion in crude petroleum extracted from offshore and onshore wells of oil, to study the stability of the developed composites. With the results, the second stage of the research began, which comprised the application of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramic coatings on sheet metal used in the manufacture of storage and transport tanks of crude petroleum, through the thermal spray process plasma (APS) for ceramic composites (*top coat*) and used thermal spray process by High Velocity Oxi-Fuel (HVOF) for the metallic bonding layer (*bond coat*). For the characterization and qualification of the coatings, the tests of adhesion, scratching, SEM and confocal microscopy were performed. Such results indicate that developed

and selected ceramic composites presented stability in petroleum environment and are suitable for the application of ceramic coatings for the protection of metallic materials.

Keywords: Ceramics composites. Alumina-titania.  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Inert coatings. Stability in crude petroleum.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação .....	28
Figura 2 - Estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> : rutilo (A), anatase (B), broquita (C) .....	32
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura cristalina fluorita cúbica (CeO <sub>2</sub> ).....	34
Figura 4 - Estágios de sinterização no estado sólido .....	41
Figura 5 – ensaio de dureza Vickers.....	44
Figura 6 - Corrosão em tanques de armazenamento de petróleo.....	48
Figura 7 - Representação esquemática de um revestimento de barreira térmica.....	50
Figura 8 - Diagrama esquemático do princípio dos processos de aspersão térmica.....	51
Figura 9 - Diagrama esquemático da morfologia de um revestimento aspergido .....	52
Figura 10 - Classificação dos principais processos de aspersão térmica pela fonte de calor. .	53
Figura 11 - Desenho esquemático do processo de aspersão térmica HVOF, combustível gasoso, com alimentação axial de pó.....	55
Figura 12 - Desenho esquemático dos processos de aspersão térmica Plasma (a) Processo de aspersão térmica Plasma Arco Não-Transferido (APS), (b) Processo de aspersão térmica Plasma Arco Transferido (PTA).....	57
Figura 13 - Parâmetros de rugosidade. ....	60
Figura 14 - Modos de falha do revestimento no ensaio de aderência.....	62
Figura 15 - Esquema do Teste de riscamento.....	63
Figura 16 - Mecanismos de deformação dúctil e frágil em cerâmicas. ....	63
Figura 17 - Fluxograma do procedimento experimental da 1ª etapa .....	64
Figura 18 - Moinho de bolas de alumina.....	67
Figura 19 - Difratômetro de raios-X (Bruker, modelo D8 Advanced Davinci) .....	69
Figura 20 - Sistema placa de petri com a amostra totalmente imersa em petróleo. ....	72
Figura 21 - Fluxograma do procedimento experimental da 2ª etapa .....	75
Figura 22 - Equipamentos utilizados na preparação dos compósitos cerâmicos.....	76
Figura 23 - Preparação dos substratos por jateamento abrasivo.....	78
Figura 24 - Equipamento utilizado para a deposição por HVOF pertencente a Revesteel Metalização.....	80
Figura 25 - Processo de aspersão pro HVOF .....	80
Figura 26 - Equipamento utilizado para a deposição por APS pertencente a Revesteel Metalização.....	81
Figura 27 - Processo de aspersão pro APS .....	82

Figura 28 - Movimentos e camadas que constituem um passe de aspersão térmica (Petrobrás N-2568).....	82
Figura 29 - Dispositivo utilizado no processo de colagem.....	84
Figura 30 - Ensaio de aderência de acordo com a norma ASTM C-633.....	85
Figura 31 - Ensaio de riscamento .....	86
Figura 32 - Difratoograma dos pós cerâmicos (a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) TiO <sub>2</sub> , c) CeO <sub>2</sub> , d) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	88
Figura 33 - Distribuição granulométrica padrão antes (vermelho) e depois (preto) da moagem.....	89
Figura 34 - Difratoogramas das amostras sinterizadas a 1350°C por 24 horas com 5% de CeO <sub>2</sub> .....	91
Figura 35 - Difratoogramas das amostras sinterizadas a 1350°C por 24 horas com 7% de CeO <sub>2</sub> .....	92
Figura 36 - Difratoogramas das amostras sinterizadas a 1350 °C por 24 horas com 5% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	93
Figura 37 - Difratoogramas das amostras sinterizadas a 1350 °C por 24 horas com 7% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	94
Figura 38 - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 4000x das amostras com CeO <sub>2</sub> .....	96
Figura 39 - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 4000x das amostras Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :...	97
Figura 40 - EDS dos compósitos desenvolvidos e utilizados para aspersão térmica .....	98
Figura 41 - Microdureza Vickers dos compósitos sinterizados.....	101
Figura 42 - Difratoograma de raios X dos compósitos com 5% of CeO <sub>2</sub> .....	103
Figura 43 - Difratoograma de raios X dos compósitos com 7% of CeO <sub>2</sub> .....	103
Figura 44 - Difratoograma de raios X dos compósitos com 5% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	104
Figura 45 - Difratoograma de raios X dos compósitos com 7% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	104
Figura 46 - Micrografias (x200) das amostras antes e após imersão em petróleo de poços sergipanos de mar e de terra AlTi <sub>5</sub> Ce. ....	105
Figura 47 - Micrografias (x200) das amostras antes e após imersão em petróleo de poços sergipanos de mar e de terra AlTi <sub>7</sub> Ce. ....	106
Figura 48 - Micrografias (x200) das amostras antes e após imersão em petróleo de poços sergipanos de mar e de terra AlTi <sub>5</sub> Y .....	107
Figura 49 - Micrografias (x200) das amostras antes e após imersão em petróleo de poços sergipanos de mar e de terra AlTi <sub>7</sub> Y.....	108

Figura 50 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers dos compósitos após a imersão em petróleo cru AlTi5Ce. ....	110
Figura 51 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers dos compósitos após a imersão em petróleo cru AlTi7Ce. ....	111
Figura 52 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers dos compósitos após a imersão em petróleo cru AlTi5Y.....	112
Figura 53 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers dos compósitos após a imersão em petróleo cru AlTi7Y.....	113
Figura 54 - Micrografia do compósito Al10Ti7Ce após imersão em petróleo por 365 dias. (a) petróleo de mar e (b) petróleo de terra.....	115
Figura 55 - Micrografia do compósito Al10Ti7Y após imersão em petróleo por 365 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra. ....	116
Figura 56 - Superfície dos revestimentos depositados nas chapas .....	118
Figura 57 - Amostras do experimento Ce1 após ensaio de aderência.....	120
Figura 58 - Amostras do experimento Ce2 após ensaio de aderência.....	120
Figura 59 - Amostras do experimento Y1 após ensaio de aderência .....	121
Figura 60 - Amostras do experimento Y2 após ensaio de aderência .....	121
Figura 61 - Amostra do experimento Ce1 após o teste de riscamento. ....	122
Figura 62 - Amostra do experimento Ce2 após o teste de riscamento .....	123
Figura 63 - Amostra do experimento Y1 após o teste de riscamento.....	123
Figura 64 - Amostra do experimento Y2 após o teste de riscamento.....	124
Figura 65 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro .....	125
Figura 66 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro.....	126
Figura 67 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro .....	127
Figura 68 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro .....	128
Figura 69 - Micro e macrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C) com indentador Vickers .....	129

Figura 70 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro .....	130
Figura 71 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro.....	131
Figura 72 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro .....	132
Figura 73 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro .....	133
Figura 74 - Micro e macrografias em perfil 2D e modelagem em 3D das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) com indentador vickers.....	134
Figura 75 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro .....	135
Figura 76 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro.....	136
Figura 77 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro .....	137
Figura 78 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro .....	138
Figura 79 - Micro e macrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) com indentador Vickers.....	139
Figura 80 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro	140
Figura 81 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro.....	141
Figura 82 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro .....	142
Figura 83 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro .....	143

Figura 84 - Micro e macrografias em perfil 2D e modelagem em 3D das trilhas analisadas do compósito Y2 (Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Y com pré-aquecimento de 250°C) com indentador Vickers.....	144
Figura 85 - Micrografias da seção transversal do material aspergido com o compósito cerâmico Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Ce.....	146
Figura 86 - Micrografias da seção transversal material aspergido com o compósito cerâmico Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Y.....	147
Figura 87 - Micrografias da seção transversal do material aspergido com o compósito cerâmico Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Ce e Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Y, com as espessuras do bond coat (a,c,e,f) e top coat (b,d,e,g) .	148
Figura 88 - Micrografias da interface entre a camada bond coat com a camada top coat do material aspergido com o compósito cerâmico Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Ce.....	149
Figura 89 - Micrografias da interface entre a camada bond coat com a camada top coat do material aspergido com o compósito cerâmico Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Y.....	149
Figura 90 - Micrografias da camada top coat do material aspergido com o compósito cerâmico Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Ce. ....	150
Figura 91 - Micrografias da camada top coat do material aspergido com o compósito cerâmico Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Y.....	150
Figura 92 - EDS da amostra Ce1 (Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Ce com pré-aquecimento de 150 °C) .....	151
Figura 93 - EDS da amostra Ce2 (Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Ce com pré-aquecimento de 250 °C) .....	152
Figura 94 - EDS da amostra Y1 (Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Y com pré-aquecimento de 150 °C).....	152
Figura 95 - EDS da amostra Y2 (Al <sub>10</sub> Ti <sub>7</sub> Y com pré-aquecimento de 250 °C).....	153

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo global de terras raras por setor de mercado para 2008 .....	33
Tabela 2 - Algumas propriedades físicas do óxido de cério.....	35
Tabela 3 - Estágios da sinterização do estado. ....	41
Tabela 4 - Prejuízo dos constituintes encontrados no petróleo. ....	46
Tabela 5 - Classes do petróleo quanto a densidade .....	47
Tabela 6 - Características e propriedades dos processos de aspersão térmica .....	54
Tabela 7 - Porcentagem de óxidos para composição das amostras cerâmicas AlTi5Ce.....	65
Tabela 8 - Porcentagem de óxidos para composição das amostras cerâmicas AlTi7Ce.....	65
Tabela 9 - Porcentagem de óxidos para composição das amostras cerâmicas AlTi5Y .....	66
Tabela 10 - Porcentagem de óxidos para composição das amostras cerâmicas AlTi7Y.....	66
Tabela 11 - Parâmetros de varredura das amostras .....	69
Tabela 12 - Caracterização do petróleo terra e mar. (RNEST - Refinaria Abreu e Lima/PE). 73	
Tabela 13 - Composição dos pós para aspersão .....	76
Tabela 14 - Planejamento para deposição .....	79
Tabela 15 - Parâmetros do HVOF para deposição do Bond coat Ni-343. ....	79
Tabela 16 - Parâmetros do APS para deposição dos compósitos cerâmicos (Al10Ti7Ce e Al10Ti7Y).....	81
Tabela 17 - Parâmetros do ensaio de riscamento. ....	87
Tabela 18 - Valores de densidade, porosidade e absorção do grupo AlTiCe.....	95
Tabela 19 - Valores de densidade, porosidade e absorção do grupo AlTiY .....	95
Tabela 20 - Resultados da microdureza Vickers (kgf/mm <sup>2</sup> ) dos compósitos sinterizados dos grupos AlTiCe.....	100
Tabela 21 - Resultados da microdureza Vickers (kgf/mm <sup>2</sup> ) dos compósitos sinterizados do grupo AlTiY .....	100
Tabela 22 - Comparação da Microdureza Vickers dos compósitos com diferentes matrizes	102
Tabela 23 - Comparação da Microdureza Vickers dos compósitos com diferentes reforços	102
Tabela 24 - Resultados da microdureza Vickers para os compósitos antes e após a imersão em petróleo de mar e de terra do grupo AlTi5Ce.....	109
Tabela 25 - Resultados da microdureza Vickers para os compósitos antes e após a imersão em petróleo de mar e de terra do grupo AlTi5Y e AlTi7Y.....	109
Tabela 26 - Parâmetros das deposições.....	117

Tabela 27 - Resultados da medição da rugosidade após jateamento abrasivo. ....	117
Tabela 28 - Resultados ensaio de aderência.....	119
Tabela 29 - Resultados do ensaio de aderência .....	121
Tabela 30 - Tabela comparativa das profundidades ( $\mu\text{m}$ ) de penetração em Ce1 em relação ao tipo de indentador e carga aplicada .....	129
Tabela 31 - Tabela comparativa das profundidades ( $\mu\text{m}$ ) de penetração em Ce2 em relação ao tipo de indentador e carga aplicada .....	134
Tabela 32 - Tabela comparativa das profundidades ( $\mu\text{m}$ ) de penetração em Y1 em relação ao tipo de indentador e carga aplicada .....	139
Tabela 33 - Tabela comparativa das profundidades ( $\mu\text{m}$ ) de penetração em Y2 em relação ao tipo de indentador e carga aplicada .....	144

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Alumínio ou Alumina.
AlTiCe	Compósito cerâmico reforçado com titânia e aditivada com céria
AlTiY	Compósito cerâmico reforçado com titânia e aditivada com ítria
API	American Petroleum Institute.
APS	Air Plasma Spraying, Aspersão à Plasma com arco não transferido.
ASP	Arc Spray Process, Processo de aspersão a arco elétrico.
ATP	Análise de Tamanho de Partículas.
Ce1	Compósito cerâmico Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150 °C
Ce2	Compósito cerâmico Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250 °C
CeO <sub>2</sub>	Óxido de Cério ou Céria.
CS	Cold Spray, Aspersão a frio.
D-gun	Aspersão por detonação.
DRX	Difratograma de Raios – X.
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios – X.
FS	Flame Spray, Aspersão a chama.
HVCW	High Velocity Combustion Ware, Aspersão a Chama de Alta Velocidade com Arame.
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel, Aspersão a Chama de Alta Velocidade com Pó OU Aspersão Térmica Hipersônica.
LABATS	Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens especiais.
LCE	Laboratório de Cerâmicas Especiais.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
MHV	Microhardness Vickers, microdureza Vickers.
MO	Microscopia Ótica.
Ni-343	Superliga de níquel
PS	Plasma Spraying, Aspersão à Plasma.
PTA	Plasma Transferred Arc, Aspersão à Plasma com arco transferido.
TBC	Thermal Barrier Coating.
TiO <sub>2</sub>	Óxido de Titânio ou Titania.
Y1	Compósito cerâmico Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150 °C
Y2	Compósito cerâmico Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250 °C
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Ítrio ou Ítria.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	25
1.2	OBJETIVOS .....	26
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>26</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>26</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>27</b>
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS .....	27
2.2	CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS.....	28
<b>2.2.1</b>	<b>Cerâmicas Avançadas .....</b>	<b>29</b>
2.3	ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	30
<b>2.3.1</b>	<b>Influência dos aditivos na sinterização da alumina.....</b>	<b>31</b>
2.4	ÓXIDO DE TITÂNIO .....	31
2.5	ÓXIDO DE TERRA RARA.....	32
<b>2.5.1</b>	<b>Óxido de Cério .....</b>	<b>34</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Óxido de Ítrio .....</b>	<b>35</b>
2.6	COMPÓSITOS .....	36
2.7	PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS.....	37
<b>2.7.1</b>	<b>Moagem .....</b>	<b>38</b>
<b>2.7.2</b>	<b>Conformação da cerâmica .....</b>	<b>38</b>
<b>2.7.3</b>	<b>Sinterização .....</b>	<b>39</b>
2.7.3.1	Sinterização em estado sólido .....	40
2.8	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DOS SINTERIZADOS .....	42
<b>2.8.1</b>	<b>Análise de tamanho de partícula (ATP) .....</b>	<b>42</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Análise por Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>42</b>
<b>2.8.3</b>	<b>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) .....</b>	<b>43</b>
<b>2.8.4</b>	<b>Microscopia Óptica.....</b>	<b>44</b>
<b>2.8.5</b>	<b>Dureza.....</b>	<b>44</b>
2.9	PETRÓLEO CRU.....	45
<b>2.9.1</b>	<b>Corrosão na indústria do petróleo .....</b>	<b>48</b>
2.10	REVESTIMENTOS .....	49
<b>2.10.1</b>	<b>Revestimento para barreira térmica.....</b>	<b>49</b>

2.11	ASPERSÃO TÉRMICA.....	51
<b>2.11.1</b>	<b>Processos de aspersão Térmica.....</b>	<b>53</b>
2.11.1.1	Aspersão Térmica por HVOF (High Velocity Oxygen Fuel).....	54
2.11.1.2	Aspersão Térmica por Plasma.....	56
<b>2.11.2</b>	<b>Preparação da superfície.....</b>	<b>58</b>
2.11.2.1	Limpeza da superfície.....	58
2.11.2.2	Texturização.....	59
2.11.2.3	Camada de Ligação.....	60
2.11.2.4	Pré-aquecimento do substrato.....	61
<b>2.11.3</b>	<b>Caracterização dos revestimentos.....</b>	<b>61</b>
2.11.3.1	Ensaio de Aderência.....	61
2.11.3.2	Ensaio de Riscamento.....	62
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>64</b>
3.1	PÓS CERÂMICOS UTILIZADOS.....	65
3.2	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	66
<b>3.2.1</b>	<b>Moagem em moinho de bolas.....</b>	<b>67</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Conformação da cerâmica – compactação uniaxial.....</b>	<b>68</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Tratamento térmico dos compósitos cerâmico.....</b>	<b>68</b>
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS.....	68
<b>3.3.1</b>	<b>Caracterização dos pós.....</b>	<b>68</b>
3.3.1.1	Análise por difração de raio-X (DRX).....	68
3.3.1.2	Análise de tamanho de partícula (ATP).....	69
<b>3.3.2</b>	<b>Caracterização das cerâmicas sinterizadas.....</b>	<b>70</b>
3.3.2.1	Difração de raios-X (DRX).....	70
3.3.2.2	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dissipada de raios-X (EDS).....	70
3.3.2.3	Microscopia óptica.....	70
3.3.2.4	Densidade.....	71
3.3.2.5	Microdureza dos compósitos.....	71
3.4	ESTABILIDADE EM AMBIENTE DE PETRÓLEO CRU.....	72
3.5	REVESTIMENTO.....	74
<b>3.5.1</b>	<b>Preparação dos materiais.....</b>	<b>75</b>
3.5.1.1	Preparação dos compósitos cerâmicos.....	75
3.5.1.2	Preparação dos substratos.....	77

3.5.2	<b>Aplicação do revestimento</b> .....	78
3.5.3	<b>Caracterização dos revestimentos</b> .....	83
3.5.3.1	Caracterização microestrutural.....	83
3.5.3.2	Ensaio de aderência.....	83
3.5.3.3	Ensaio de riscamento.....	85
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	88
4.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CONSTITUINTES</b> .....	88
4.1.1	<b>Difração de raios - X (DRX)</b> .....	88
4.1.2	<b>Análise do tamanho de partícula (ATP)</b> .....	89
4.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS SINTERIZADOS</b> 90	
4.2.1	<b>Difração de raios-X (DRX)</b> .....	90
4.2.2	<b>Densidade</b> .....	95
4.2.3	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS</b> .....	96
4.2.4	<b>Microdureza Vickers</b> .....	100
4.3	<b>ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS COMPÓSITOS NO AMBIENTE DE PETRÓLEO CRU</b> .....	103
4.3.1	<b>Caracterização estrutural (DRX)</b> .....	103
4.3.2	<b>Microscopia óptica (MO) antes e depois da imersão em petróleo cru</b> .....	105
4.3.3	<b>Microdureza Vickers após da imersão em petróleo cru</b> .....	109
4.3.4	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia microscopia óptica (EDS) após imersão em petróleo</b> .....	115
4.4	<b>CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO</b> .....	116
4.4.1	<b>Aspersão térmica</b> .....	116
4.4.2	<b>Rugosidade</b> .....	117
4.4.3	<b>Deposições</b> .....	118
4.4.4	<b>Ensaio de Aderência</b> .....	118
4.4.5	<b>Teste de riscamento</b> .....	122
4.4.6	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia e microscopia óptica (EDS)</b> .....	146
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	154
6	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	156
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	157
	<b>APENDICE A - TRABALHOS PUBLICADOS</b> .....	166

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é a fonte de energia mais importante da atualidade e, além de produzir combustível utilizado em todas as áreas, tornou-se imprescindível à vida moderna devido seus derivados que vieram para facilitar e dar comodidade a sociedade contemporânea, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos e vários outros (THOMAS,2004).

Com o elevado desenvolvimento na indústria petrolífera, motivado pelo descobrimento de novas reservas de petróleo na camada Pré-sal, que aumentará a produção em 38% até 2022 e desenvolvimentos de novos derivados houve um aumento nos esforços quanto a pesquisa e desenvolvimento científico na busca por novos materiais resistentes e duradouros aos ambientes (SANTOS, 2011, RAMALHO & ROSAS, 2017).

O petróleo bruto tem na sua composição não só por hidrocarbonetos, como também por outros compostos orgânicos (compostos sulfurados ou nitrogenados, oxigênio e alguns metais) os quais torna-o um produto extremamente corrosivo e quimicamente reativo, afetando assim todos setores da indústria petrolífera, principalmente durante o transporte e armazenamento. A degradação superficial dos materiais metálicos dos tanques de transportes e de armazenamento é um obstáculo que a indústria petrolífera vem enfrentando até os dias atuais (THOMAS, 2004).

Uma alternativa para sanar o problema de corrosão e desgaste superficial dos materiais metálicos dos tanques de armazenamento e transporte de petróleo, é a utilização de revestimentos que sejam resistentes e inertes à corrosão ocasionado pelo petróleo bruto. Dentre as alternativas encontradas, os métodos de tecnologia de superfície (engenharia de superfície) vêm sendo otimizados nos últimos anos e utilizados, pois é possível utilizar materiais estruturais mais econômicos como substrato e adicionar uma camada protetora de material com as propriedades necessárias para entrar em contato com meio (HOLLECK, 1990, LIMA e TREVISAN, 2007).

Os materiais cerâmicos, por possuírem como principais propriedades a estabilidade química, estabilidade a altas temperaturas e elevada dureza, são materiais interessantes para a fabricação de revestimentos, sendo bastante introduzidos na indústria de engenharia de superfície nas últimas décadas. Os processos de revestimentos cerâmicos por aspersão térmica são bastante utilizados como camadas protetoras de materiais metálicos, que necessitem de maior resistência ao desgaste, de isolamento térmico, de proteção contra a corrosão e de compatibilidade biológica.

Para serem utilizados na indústria de revestimento de tanques metálicos, ou em qualquer aplicação estrutural, os materiais cerâmicos devem possuir também propriedades estruturais como alta resistência ao desgaste e tenacidade à fratura, sendo estes um fator básico e crucial para a utilização deste material como barreira de proteção. Porém, a principal limitação das cerâmicas em geral deve-se a sua fragilidade e uma maneira de aumentar essa fragilidade e a resistência ao desgaste é a incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos na matriz cerâmica (EVANS, 1990, AI et al, 1995, BECHER, 1991).

O tipo de material cerâmico mais indicado para fabricação de revestimentos são as cerâmicas baseadas em alumina, pois possuem excelentes propriedades físicas e químicas, tais como a elevada dureza e resistência à corrosão. Devido a fragilidade intrínseca de alumina, diversos métodos e constituintes têm sido empregados para aumentar a sua resistência e tenacidade, incluindo a utilização de uma fase de reforço. Os constituintes mais empregados com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e a tenacidade da alumina são os óxidos  $TiO_2$ ,  $TiN$ ,  $ZrO_2$ , óxido de cromo, óxido de níquel e alguns outros (YILMAZ, et al, 2007; MEHAR, et al, 2020; FU; WU; LI, 1994; FU; GU; DU, 2001, BECHER, 1991).

Pesquisas para aumentar a resistência e a tenacidade dos materiais cerâmicos e ampliar a atuação no setor industrial se intensificaram nas últimas décadas (VAGAS et al, 2010; ÇELIK, 2016). Segundo pesquisas de Xu e seus colaboradores (XU, HUANG, AI, 1997, 2001, 2006; XU, AI, 1998), afirmam que óxidos de terra rara contribuem nas melhorias das propriedades das cerâmicas baseadas em alumina quando utilizados como aditivos, pois atuam no refinamento do material, aumentando assim a coesão e a sinterização. A otimização da sinterização da cerâmica melhora as propriedades mecânicas e físicas, aumentando consideravelmente a tenacidade à fratura, diminuindo a restrição de sua aplicabilidade no setor estrutural, neste caso, no revestimento de tanques de armazenamento de petróleo (SILVA,2014).

Para conseguir materiais que sirvam como revestimentos, tendo as características próprias para esse fim, são necessárias pesquisas que aprofundem o conhecimento do comportamento de compósitos cerâmicos para verificar a sua aplicabilidade (VAGAS et al, 2010; ÇELIK, 2016; ZHU, XU, YAO, 2005; HABIB at al, 2006; NAKAMURA, QIAN, BERNDT, 2000; YILMAZ, et al, 2007; MEHAR, et al, 2020). Nesse sentido o objetivo deste trabalho é desenvolver compósitos cerâmicos alumina-titânia incorporados com óxidos de terra rara ( $Y_2O_3$  e  $CeO_2$ ), que apresentem alta resistência mecânica e resistência ao ambiente hostil de petróleo bruto. Em seguida, as cerâmicas com as determinadas características podem ser utilizadas como revestimento dos materiais metálicos, em nível laboratorial, dos tanques de

armazenamento de petróleo bruto para minimizar o desgaste e a corrosão destes materiais quando expostos a este ambiente, uma vez que esses sistemas atualmente não utilizam nenhum tipo de proteção contra a corrosão e desgaste, sendo estas testadas quanto a viabilidade dessa aplicação por aspersão térmica.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Esse projeto é de suma importância devido a relevância do petróleo e seus derivados na sociedade moderna, como também a necessidade de desenvolvimento de tecnologias, processos e materiais que viabilizem a otimização de armazenamento e transportes de petróleo. Outro ponto importante para a intensificação de pesquisas nessa área é devido a refinaria do Porto de Suape localizado no Estado de Pernambuco, em que necessitará armazenar o petróleo bruto em locais inertes ao ataque químico. Os materiais usados nesse projeto (óxido de alumínio e de titânio) são abundantes no Brasil, tornando-o bastante relevante quando se refere a possibilidade de desenvolver materiais de boa qualidade e a custo acessível.

O petróleo cru por criar ambientes hostis, devido ao caráter corrosivo e agressivo, os materiais metálicos utilizados nas estruturas de armazenamento do petróleo bruto sofrem degradação superficial, tornando-se um problema crítico na indústria petrolífera. Para solucionar o problema de degradação superficial é importante ampliar o conhecimento de materiais cerâmicos que sejam capazes de resistir às intempéries impostas por esses ambientes e que possam ser utilizados como revestimento para tanques.

Neste contexto, este projeto busca o desenvolvimento e fabricação de cerâmicas baseadas em óxidos de alumínio, titânio e óxidos de terra rara, de modo a obter um revestimento de excelentes propriedades. Esta pesquisa também visa analisar as propriedades e características do processo de aspersão das chapas metálicas revestidas com os compósitos cerâmicos, bem como verificar o desempenho dos revestimentos e obter um revestimento com excelentes propriedades e baixo custo de fabricação. Ao final, serão comparados os resultados do revestimento com outros desenvolvidos pelo grupo de pesquisa de cerâmicas avançadas da UFPE com objetivo de verificar os melhores para aplicação no mercado e fornecer opções.

## 1.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste projeto de pesquisa são divididos em Objetivo geral e objetivos específicos, descritos a seguir.

### 1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver e estudar a estabilidade dos compósitos cerâmicos baseados em alumina-titânia reforçados com óxido de terra rara ( $Y_2O_3$  e  $CeO_2$ ), que apresentem elevada resistência mecânica e resistência à ambiente corrosivo para serem empregados como revestimento inerte para proteção de superfícies metálicas de chapas retiradas dos tanques de armazenamento e transporte de petróleo bruto.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- a) Escolher as matérias primas ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Y_2O_3$ )
- b) Caracterizar a estrutura das técnicas de difração de raios-X, ATP Laser (análise de tamanho partícula por laser);
- c) Produzir compósito cerâmico  $Al_2O_3-TiO_2$  com aditivos de óxidos de terra rara,  $CeO_2$  e  $Y_2O_3$  por processo termomecânico;
- d) Caracterizar a estrutura e transformação de fase do compósito cerâmico por difração de raios-X.
- e) Sinterizar os compósitos cerâmicos  $Al_2O_3-TiO_2-CeO_2$  e  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$  a uma temperatura de  $1350\text{ }^{\circ}C$  por processo de sinterização na fase sólida;
- f) Estudar o comportamento de sinterização e seus efeitos sobre a microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos  $Al_2O_3-TiO_2-CeO_2$  e  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$ ;
- g) Estudar a estabilidade do compósito cerâmico  $Al_2O_3-CeO_2-TiO_2$  e  $Al_2O_3-Y_2O_3-TiO_2$  em ambiente de petróleo cru oriundo de poços de mar e de terra da Região Nordeste do Brasil;
- h) Aplicar o compósito cerâmico no substrato metálico ASTM C-633, via Aspersão Térmica Hipersônica (High velocity Oxygen Fuel – HVOF) e Aspersão à Plasma (*Air Plasma Spraying – APS*), produzindo assim o revestimento cerâmico;
- i) Estudar o comportamento microestrutural e mecânico dos revestimentos produzidos através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos ensaios de aderência, riscamento e microscopia confocal.

- j) Comparar os revestimentos desenvolvidos com outros revestimentos cerâmicos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

A produção de materiais cerâmicos é conhecida desde a antiguidade sendo uma das mais antigas atividades técnicas do homem. O termo “cerâmica” vem da palavra grega “*keramikos*”, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são obtidas através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura chamado de cozimento. A característica comum das cerâmicas é a composição, sendo formados de metais e não-metais através da ligação iônica ou predominantemente iônica que conferem estabilidade química relativamente alta. (CALLISTER, 2016; RICHERSON, 2000; CARTER & NORTON, 2013)

As cerâmicas têm maior temperatura de fusão do que as outras classes de materiais, são resistentes às alterações químicas, são usualmente isolantes, são também materiais duros e frágeis, mais resistentes à compressão do que à tração devido à fratura frágil e têm baixa tenacidade, que embora combinando-as em compósitos podem melhorar drasticamente a fragilidade e a baixa tenacidade (VAN VLACK, 2000; CARTER & NORTON, 2013, HOSFORD, 2010).

A indústria cerâmica é extremamente versátil produzindo materiais capazes de serem aplicados em diferentes indústrias, como os materiais cerâmicos refratários aplicados em componente básico da indústria metalúrgica (fornos); os abrasivos que são essenciais para máquinas ferramentas e indústria automobilística. Os produtos de vidros são indispensáveis para indústria automobilística como também para indústria de arquitetura, eletrônica e elétrica e os cimentos são materiais imprescindíveis para indústria de construção civil e de arquitetura. As cerâmicas especiais são essenciais nas indústrias petrolíferas, químicas, eletrônicas e alimentícias. Também são empregadas em eixos e componentes, de maquinários, na agricultura, telecomunicação, entre outras. Atualmente as cerâmicas estão cada vez mais presentes em todos os setores e áreas industriais por suas excelentes propriedades e existe uma crescente necessidade de aprimorar e desenvolver materiais cerâmicos com características superiores de versatilidade e aplicação (SOUSA, 2018).

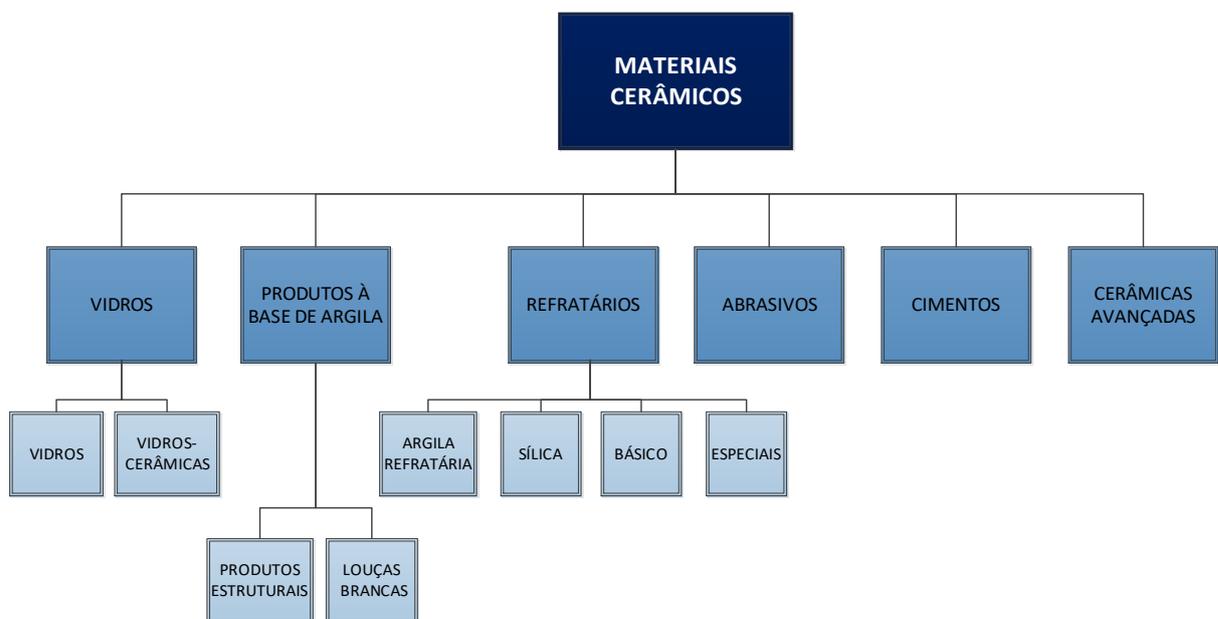
## 2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Além de classificar as cerâmicas de acordo com suas propriedades e aplicações, é comum classificá-las em tradicional e avançada. (CARTER & NORTON, 2013).

Cerâmicas tradicionais são definidas como aquelas que compreendem as indústrias de silicato, ou seja, produtos cerâmicos a base de argila, cimentos e vidros. Incluem itens de alto volume, como os tijolos e telhas, vasos sanitários (as louças brancas) e cerâmicas, e elas são geralmente baseadas em argila e sílica. Tem-se a tendência de igualar cerâmica tradicional com baixa tecnologia, no entanto, técnicas avançadas de manufatura são muitas vezes usadas (KINGERY, 1960; CARTER & NORTON, 2013).

Cerâmicas avançadas incluem novos materiais, tais como cerâmicas piezoelétricas, cerâmicas para memórias de forma, revestimentos, etc. Na maioria das vezes são produzidas em pequenas quantidades devido ao elevado custo. Elas são também conhecidas como cerâmicas "especiais", "Técnicas", ou "de engenharia" que exibem propriedades mecânicas, resistência à corrosão, ou propriedades elétricas, ópticas e / ou magnéticas superiores às cerâmicas tradicionais (CARTER & NORTON, 2013). A Figura 1 mostra a classificação dos materiais cerâmicos quanto à aplicação.

Figura 1 - Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação



Fonte: Adaptado de Callister, 2016.

### 2.2.1 Cerâmicas Avançadas

A indústria cerâmica vem crescendo consideravelmente desde da década de 1940 devido ao aperfeiçoamento tecnológico de processamento cerâmico, em que é possível obter novas cerâmicas com características e propriedades melhoradas. Estas são tipicamente materiais tradicionais cujas propriedades foram aprimoradas ou, então são materiais de alto desempenho desenvolvidos recentemente. (KINGERY, 1960; CRANMER, 1991; SILVA, 2014; QIN et al, 2015).

A sociedade moderna emprega e continuará empregando cerâmicas avançadas devido as exclusivas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, magnéticas e ópticas, assim como a combinações dessas propriedades. Elas têm sido desenvolvidas a fim de atender a uma necessidade específica como: necessidade de maior resistência térmica, propriedades mecânicas e elétricas superiores e/ou especiais e maior resistividade química, sendo utilizadas nas indústrias de eletroeletrônicos, de computadores, de telefonia, aeroespaciais entre muitas outras indústrias dependentes (CALLISTER, 2016, KINGERY, 1960).

Segundo Cranmer (1991) as cerâmicas avançadas são classificadas como descritas abaixo e utilizadas em várias pesquisas as quais são citadas nos textos.

- a) Cerâmicas eletrônicas e/ou eletrônicos: utilizadas em componentes eletrônicos como substratos eletrônicos, capacitores, atuadores e transdutores. E as cerâmicas mais utilizadas neste ramo são: alumina, berília, nitreto de alumínio, titanato de bário, entre outros (BORCHANI & MEGDICHE, 2018).
- b) Cerâmicas ópticas: utilizadas como cerâmicas transparentes a luz visível ou a radiação infravermelha ou ultravioleta (alumina, ítria, oxinitreto de alumínio e vidros de quartzo) (SHAHMIRI et al, 2018).
- c) Cerâmicas magnéticas ou Cerâmicas supercondutoras - (KUMARI et al, 2017)
- d) Cerâmicas estruturais: usadas em aplicações que requerem elevada resistência mecânica à temperatura ambiente e a altas temperaturas, rigidez, resistência ao impacto, resistência ao desgaste, estabilidade química e estabilidade térmica e incluem alumina, zircônia, mulita, carbetos de silício, entre outros;
- e) Biocerâmicas: aplicadas principalmente em próteses para restaurações do corpo humano e podem ser bioinertes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), reabsorvíveis (tricálcio fosfato), bioativas (hidroxiapatita) e porosas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hidroxiapatita) (ARAÚJO, 2015).
- f) Revestimentos Cerâmicos: (XIAO et al, 2018; LI et al, 2018; QIAO et al, 2018),

Atualmente as cerâmicas avançadas formam o segundo maior setor da indústria cerâmica, sendo mais da metade do setor aplicadas em cerâmicas eletrônicas, em que 36% são utilizadas em capacitores, 12% em porcelana elétrica e 23% em outras aplicações em elétrica e eletrônica (CARTER & NORTON, 2013).

As cerâmicas avançadas têm papel fundamental na vida moderna pois vem, a cada dia, sendo mais indispensável para os avanços tecnológicos. Além de serem utilizadas de forma maciça na área de eletrônicos, são também utilizadas como espuma cerâmica em filtros; peças para turbinas: rolamentos e revestimentos; peças de motores e freios; proteção balística de veículos e pessoas; componentes de válvulas de exaustão; parafusos e anéis de vedação para aplicações industriais; componentes de selagem; suportes para catalizadores; proteção anticorrosiva; rolamentos resistentes ao desgaste a alta temperatura; revestimentos em geral, biocerâmicas: próteses dentárias, prótese de cabeças femoral; nanopartículas cerâmicas; células combustíveis de óxidos sólidos, entre outras aplicações (NONI JUNIOR; MONTEDO, 2012)

### 2.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Óxido de alumínio,  $Al_2O_3$ , conhecido como alumina, está entre os constituintes mais abundantes da crosta terrestre, representado por 25% em peso das rochas sólidas encontradas na superfície terrestre. A alumina pura é um mineral raro, chamado também de coríndon ( $\alpha-Al_2O_3$ ). (SILVA, 2014; RYSHKEWITCH, 1960).

A alumina é um dos materiais cerâmicos mais utilizados na alta tecnologia devido à abundância e as suas excelentes propriedades como elevada dureza, resistência térmica e ao ataque químico, alta refratariedade e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos. A diversidade de aplicações da alumina está associada às suas numerosas propriedades, que por sua vez está relacionada à suas diferentes estruturas cristalinas. Na literatura é possível encontrar ao menos oito fases cristalográficas para a alumina tais quais: Alfa, Gama, eta, delta, teta, lambda, qui e kappa (COELHO, 2008; RYSHKEWITCH, 1960).

A alfa-alumina ( $\alpha-Al_2O_3$ ) possui notáveis propriedades mecânicas em comparação com outros óxidos cerâmicos sendo a mais estável e resistente termicamente, estável em temperaturas acima de 1200 °C, sendo utilizada em diversas aplicações estruturais e elétricas, e pode ser obtida por tratamento térmico a altas temperaturas das aluminas intermediárias por ter uma estrutura cristalina com célula unitária hexagonal compacta (RYSHKEWITCH, 1960).

Como todo material empregado na engenharia, a alumina possui limitações tais quais apresenta uma grande fragilidade, tenacidade à fratura baixa e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. Por outro lado, a alumina possui uma dureza elevadíssima (Microdureza entre 1400 – 1800 kg/mm<sup>2</sup>) sendo uma das mais altas dos materiais cerâmico e quando a alumina é combinada com outros materiais formando compósitos essa dureza é diminuída e aumenta-se a tenacidade (ASSIS, 2008).

Por isto, tem sido muito estudado os compósitos cerâmicos com matriz de alumina reforçada com outros materiais cerâmicos que possuam propriedades mecânicas que compensem a baixa tenacidade à fratura da alumina (HABLITZEL, GARCIA, HOTZA, 2011; HIRSCHMANN et al; CHAI et al,2020; FAN et al, 2016).

### **2.3.1 Influência dos aditivos na sinterização da alumina**

Os aditivos são usados para conferir propriedades específicas ao corpo sinterizado e dentre os objetivos da utilização de aditivos, destacam-se: Inibição do crescimento de grãos; Aumento da taxa de sinterização; Redução da temperatura de sinterização; Alteração na porosidade; Mudanças nas propriedades físicas e químicas e Remoção de impurezas (GITZEN, 1970; ASSIS, 2008).

Os aditivos são acrescentados nos materiais cerâmicos a base de alumina com objetivo de exercer uma influência benéfica na cinética de sinterização da alumina, pois são capazes de inibir o crescimento dos grãos e melhorar a densificação. Os óxidos, como o MnO, NiO, ZnO, CoO, SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, produziram bons resultados, promovendo maior velocidade de sinterização e aumento na densificação. (ASSIS, 2008).

## **2.4 ÓXIDO DE TITÂNIO**

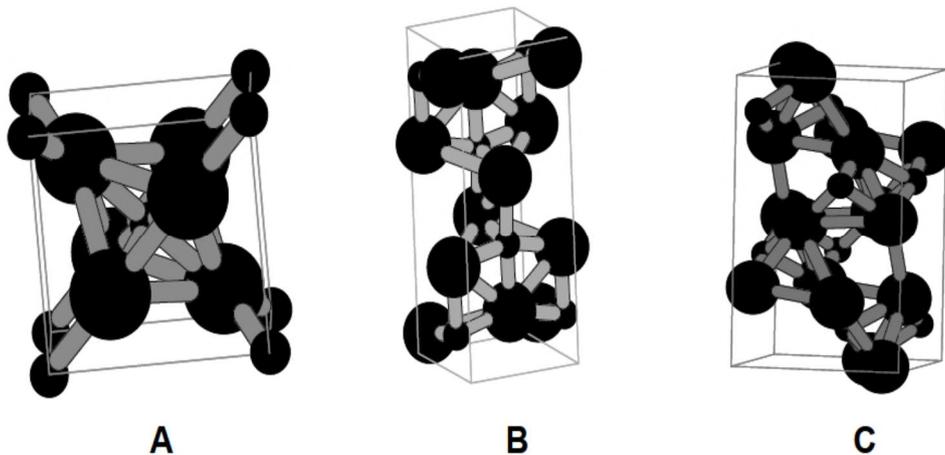
O titânio foi descoberto no final do século XVIII, e hoje é o nono elemento mais abundante encontrado na crosta terrestre. Cerca de 95% do titânio utilizado no mundo é utilizado em forma de óxido, sendo encontrado normalmente na forma tetravalente e é extraído da Terra em maior abundância nas formas de TiO<sub>2</sub> (rutilo) e FeTiO<sub>3</sub> (ilmenita). Já no Brasil é mais encontrado na forma de TiO<sub>2</sub> (anatase) e extraído em algumas jazidas de Goiás e Minas Gerais (SILVA FILHO, 2007; SILVA,2014).

A titânia, é um material muito versátil e é cada vez mais explorada pois possui propriedades muito interessantes para aplicações industriais, como a dureza acima da média

dos materiais cerâmicos, baixa densidade, alta resistência mecânica e à corrosão, estabilidade química, não toxicidade e baixo custo (SILVA FILHO, 2007 SALAZAR, 2009).

O óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), pode ser encontrado em três diferentes formas de estrutura cristalográfica: rutilo, anatase e bruquita, tendo estruturas cristalinas tetragonal para os dois primeiros e ortorrômbica para a bruquita (Figura 2). As estruturas diferem entre si pela distorção de cada octaedro, pela distribuição e contato dos vértices (SALAZAR, 2009; HEWER, 2006).

Figura 2 - Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ : rutilo (A), anatase (B), bruquita (C)



Fonte: Hewer, 2006.

A forma mais comumente encontrada na natureza é a rutilo e as mais utilizadas em aplicações industriais são as estruturas rutilo e anatase. A estrutura rutilo pode ser obtida do tratamento térmico das estruturas anatase e bruquita, pois a fase rutilo ocorre acima de  $800^\circ\text{C}$  (HEWER, 2006, BARROS, 2008).

## 2.5 ÓXIDO DE TERRA RARA

Os óxidos de terra rara receberam esse nome devido à sua aparência terrosa e à sua raridade, que na época da descoberta verificaram que as jazidas desses elementos no planeta são em pequeno número. Mesmo chamadas de raras alguns desses óxidos tem concentrações iguais ao do cromo, níquel, cobre ou chumbo (ABRÃO,1998, ANDREADE, 2010)

Os Elementos Terras Raras (ETR) compõem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos, começando por lantânio (La) e terminando por lutécio (Lu), acrescidos do escândio (Sc) e o ítrio (Y) que apresentam comportamentos químicos semelhantes. A ligação química dos elementos de terra rara (ETR) é predominantemente iônica (ABRÃO,1998, ANDREADE, 2010).

Os ETRs mais abundantes encontrados são: Ce, Y, Nd e La. A ocorrência na crosta, em ppm (partes por milhão), é indicada como: Y (31), La (19), Ce (44), Nd (24) (ABRÃO,1998). As maiores reservas estão na China e nos Estados Unidos da América. No Brasil, Austrália, Índia, África do Sul, Tailândia e SriLanka os ETR ocorrem na monazita e em areias com outros minerais pesados (ANDRADE, 2010).

A utilização dos ETRs vem se intensificando, devido ao uso diversificado em setores de alta tecnologia das mais diversas aplicações, como: catalisadores para refino de petróleo, veículos automotores, telas planas de televisão e de computadores, polimento de vidros, cerâmica e outros, como pode ser encontrado na tabela 01 (ANDRADE, 2010).

Tabela 1 - Consumo global de terras raras por setor de mercado para 2008

Óxido de terras raras	Valor por setor de mercado / t									Total
	Catalisador FCC	Conversores catalíticos de automóveis	Cerâmica	Vidro	Metalurgia	Ímãs	Ligas de bateria	Fósforo	Outros	
CeO <sub>2</sub>	1980	6840	840	18620	5980		4040	90	2930	42220
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1310				1310
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								441		441
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						525		162	75	762
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17800	380	1190	8050	2990		6050	765	1430	38655
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		228	840	360	1900	18200	1210		1130	23868
Pr <sub>6</sub> O <sub>7</sub>		152	420	694	633	6140	399		300	8738
SmO							399		150	549
Tb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>						53		414		467
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3710	240				6230	1430	11610
Outros				480						480
<b>Total</b>	<b>19780</b>	<b>7600</b>	<b>7000</b>	<b>28444</b>	<b>11503</b>	<b>26228</b>	<b>12098</b>	<b>9002</b>	<b>7445</b>	<b>129100</b>

Fonte: Andrade, 2010.

A fim de reduzir a fragilidade e aumentar a resistência à fratura dos materiais cerâmicos, várias pesquisas têm sido feitas e avanços têm sido alcançados quando se utiliza elementos de terras raras como aditivo eficaz, sendo encontrado aplicações generalizadas em vários materiais cerâmicos. O estudo na área de aplicação de elementos de terra rara é um dos campos importantes na investigação atual na área de compósitos cerâmicos (XU; HUANG; AI, 2001).

Segundo Xu e seus colaboradores (XU; HUANG; AI, 1997; 1998; 2001; 2006), a adição de pequenas percentagens de óxidos de terras raras em compostos cerâmicos baseados em alumina podem aumentar consideravelmente as propriedades desses compostos, principalmente a tenacidade, por sua atuação na sinterização das cerâmicas.

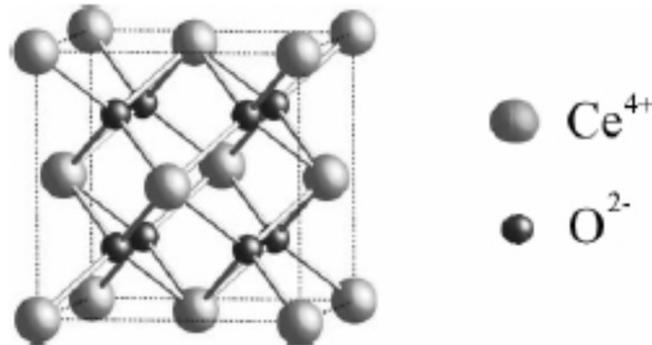
### 2.5.1 Óxido de Cério

O cério é o elemento mais abundante da série dos elementos de terras raras (0,0046 % em peso, na crosta terrestre), sendo caracterizado quimicamente como tendo dois estados de valência ( $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ ) que lhe proporciona várias aplicações tecnológica (KILBOURN, 1992).

Óxido de cério (IV), também conhecido como óxido cérico, céria, dióxido de cério ou simplesmente óxido de cério, é um óxido do metal terra rara cério, com a fórmula química  $\text{CeO}_2$ . Tem coloração branca quando muito puro, mas geralmente fica amarelo quando aquecido (ABRÃO, 1998).

O óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) possui ponto de fusão  $2477^\circ\text{C}$  e apresenta estrutura cúbica tipo fluorita, como mostra a Figura 3. Nesta estrutura, o cério tem número de coordenação 8, ou seja, cada íon cério possui oito íons oxigênio como vizinhos mais próximos, enquanto o íon oxigênio possui número de coordenação 4, ou seja, cada íon oxigênio possui quatro íons cério como vizinhos mais próximos (QUIRINO, 2010).

Figura 3 - Representação esquemática da estrutura cristalina fluorita cúbica ( $\text{CeO}_2$ )



Fonte: Ferreira, 2011.

O dióxido de cério é considerado, comparativamente aos de terras raras como o mais importante, tendo sido extensivamente pesquisado produzindo-se muitas patentes de aplicações. Este óxido é de grande importância por suas propriedades ópticas, alta estabilidade térmica, condutividade elétrica e difusividade, e a capacidade para armazenar e liberar oxigênio. Por estas propriedades, o  $\text{CeO}_2$  pode ser utilizado como abrasivo, pigmento, material de catálise, eletrólito sólido de condução de íons oxigênio, e sensor de oxigênio (CASALI et al., 2014). A Tabela 2 mostra algumas das propriedades do óxido de Cério.

Tabela 2 - Algumas propriedades físicas do óxido de cério

PROPRIEDADE	VALOR
Densidade	7,22 g.cm <sup>-3</sup>
Ponto de fusão	2750 K / 2476,85°C
Calor específico	460 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Condutividade térmica	12 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Índice de refração	2,2 – Infravermelho
	2,1 - Visível
Constante Dielétrica (0,5 – 50 mhz)	11

Fonte: Ferreira, 2011.

Essa, e outras propriedades do CeO<sub>2</sub>, fazem com que venham despertando grande interesse no meio acadêmico e tecnológico, pois encontra-se aplicação em diversos tipos de indústria como a metalúrgica, a de cerâmica e vidros, de catálise, entre outras áreas (ALBANEZ, 1996).

A aplicação do cério como aditivo na forma de mischmetal ou como CeO<sub>2</sub>, também está associada ao melhoramento da estabilidade térmica do material e encontra muitas outras aplicações em metalurgia como por exemplo em revestimentos protetivos, para aumentar a proteção à corrosão; em ferro fundido para melhorar o controle da morfologia do grafite; em superligas para melhorar a resistência à oxidação; em ligas de alumínio para aumentar a resistência á deformação sob tensão, a resistência à tração em temperaturas elevadas e à corrosão; pode ser utilizado como estabilizador da constante dielétrica de óxidos como o óxido de titânio e como estabilizador de fases, para o óxido de zircônio. A base para estes tipos de aplicações está no fato de que o cério apresenta alta afinidade com o oxigênio e com o enxofre. (ALBANEZ, 1996).

### 2.5.2 Óxido de Ítrio

O ítrio é um metal pertencente ao conjunto de elementos denominados terras raras, relativamente estável no ar, e quimicamente semelhante aos lantanídeos e seu estado de oxidação mais comum é +3, ou seja, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (SANTOS; MELLO-CASTANHO, 2008)

O ítrio pode ser usado, potencialmente, na composição de cerâmicas e vidros, devido ao fato de seu óxido ( $Y_2O_3$ ) apresentar elevado ponto de fusão, alta resistência mecânica e baixas características de expansão. Quantidades pequenas deste elemento (0,1 a 0,2%) tem sido utilizados para reduzir o tamanho de grãos de cromo, molibdênio, titânio e zircônio sendo também usado para aumentar a resistência das ligas de alumínio e magnésio. (SANTOS; MELLO-CASTANHO, 2008)

Óxido de ítrio, ou ítria, é o composto comercial mais importante do ítrio, com fórmula  $Y_2O_3$ , estrutura cúbica e coloração branca. Nos últimos anos o óxido de ítrio (ítria) vem ganhando espaço em diversas aplicações tecnológicas devido às suas características químicas e físicas, como: estrutura cristalina cúbica, elevado índice de refração ( $\cong 1,9$ ), alta condutividade térmica em seu estado de alta pureza, elevado ponto de fusão ( $2400^\circ C$ ), entre outros (SANTOS; MELLO-CASTANHO, 2008)

Sua maior aplicação encontra-se na área de cerâmicas especiais (avançadas) tanto no desenvolvimento da evolução dos processos de purificação de óxidos cerâmicos, estabilização da zircônia e outros óxidos, como também na utilização em reforço na dispersão ligas que contribui para diminuir os efeitos de corrosão. (SANTOS; MELLO-CASTANHO, 2008)

## 2.6 COMPÓSITOS

Um compósito é composto por dois ou mais materiais individuais, das três classes básicas de materiais: metais, cerâmicas e polímeros. Segundo a norma ASTM D-3878 (2016), compósito é um sistema consistindo de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um novo material com propriedades desejáveis que não se encontram nestes materiais agindo isoladamente incorporando as melhores características de cada um destes materiais componentes e Daniel e Ishai (2006) definem compósito como um sistema de materiais constituído de duas ou mais fases, cujo as propriedades são desenvolvidas para serem superiores àqueles dos constituintes individuais.

Compósitos são constituídos por uma fase dispersa envolta por uma fase contínua, A fase dispersa ou reforçador é geralmente descontínua, mais forte e resistente, a fase denominada “matriz” é normalmente contínua e mais fraca. As propriedades são dependentes das fases e das quantidades relativas dos constituintes, como também da distribuição da fase dispersa. Enquanto, a matriz dá forma estável, acrescenta a necessária tenacidade ao compósito, determina a temperatura máxima de serviço, controla a resistência ao meio ambiente e permite

uma superfície com bom acabamento; O reforço é o elemento responsável pela estrutura interna do compósito, sendo mais resistente (CALLISTER, 2016; RIBEIRO, 2016).

Os compósitos podem ser classificados quanto ao material da matriz: compósito com matriz polimérica (CMP), compósito com matriz metálica (CMM), e compósito com matriz cerâmica (CMC) (YEOMANS, 2008).

A tenacidade à fratura das cerâmicas tem sido melhorada de forma significativa pelo desenvolvimento de uma nova geração de compósitos com matriz cerâmica (CMC- Ceramic Matrix Composites), que consistem em particulados, fibras ou whiskers de um material cerâmicos incorporados a uma matriz cerâmica (CALLISTER, 2016).

Compósitos cerâmica à base de alumina vem sendo têm sido muito utilizados em inúmeras aplicações estruturais. Entre as várias combinações possíveis de materiais cerâmicos, a associação entre alumina e aditivos de elementos de transição (por exemplo, Ti, Nb, Ta) é uma das mais promissoras em termos de cerâmicas estruturais (TONELLO, 2009).

Os aditivos são usados para exercer uma influência benéfica na cinética de sinterização e conferir propriedades específicas ao corpo sinterizado. Como citado anteriormente, os principais objetivos dos aditivos são inibição do crescimento de grãos, mudanças nas propriedades físicas e químicas e remoção de impurezas, para as melhores propriedades do material desenvolvido (GITZEN, 1970).

Desta forma, neste trabalho se propõe a criação de novos compósitos cerâmicos do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  aditivado com óxidos de terra rara,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que possuam propriedades mecânicas aumentadas, como alta tenacidade.

## 2.7 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS

O processo de fabricação é uma das principais preocupações na produção dos materiais cerâmicos, pois influenciam diretamente nas suas propriedades finais. Devido à importância, as etapas de processamento devem ser controladas e realizada de forma eficaz para obter materiais cerâmicos com propriedades excelentes e desejadas. A fabricação inicia-se pela etapa preparação do pó cerâmico (trituração, mistura e moagem) seguida pelas etapas de conformação (prensagem, extrusão, etc.) e queima do pó as quais serão detalhadas a seguir.

### 2.7.1 Moagem

O tamanho das partículas exerce influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo processo de fabricação, tendo relação direta com as características finais do produto. O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, visando o aumento da superfície específica do material para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima, homogeneizar, de modo mais uniforme, vários materiais e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (RIBEIRO, 2001).

No mercado existem vários tipos de moinhos, tais como: moinhos de martelo, moinhos de rolos, moinho de bolas, moinho de barras entre outros, e estes atuarão com a finalidade de aplicação de forças trativas, compressivas, cisalhantes e de impacto para reduzir e homogeneizar o material (CUNHA, 2014). O método de moagem escolhido foi o moinho de bolas que consiste em um cilindro metálico com esferas soltas em seu no interior.

A bolas de alumina são utilizadas com frequência por serem capazes de não contaminar o material moído mesmo trabalhando por um longo período de tempo. A quantidade de esferas a serem utilizadas na moagem deve ter proporções adequadas e uma relação direta do volume ocupado pelo material e o volume vazio no interior da do cilindro. Mesmo sendo um processo relativamente simples, os parâmetros de moagem devem ser garantidos para se obter o resultado desejado da moagem, como a velocidade de rotação do moinho, quantidade e distribuição dos elementos de moagem, neste caso as bolas de alumina e quantidade e granulometria do material (SANTOS, 2011).

### 2.7.2 Conformação da cerâmica

A etapa de conformação é de fundamental importância para o processo cerâmico, uma vez que é nesta etapa que o material adquire a forma desejada e características estruturais pretendidas, garantindo o seu manuseio de forma simples e eficaz. Porém é necessária uma operação de cozimento após a operação de prensagem a frio. Os processos mais comuns de conformação a extrusão, prensagem a seco e colagem (AMORÓS, 2000)

Na indústria cerâmica, o processo mais utilizado é o de prensagem, pois permite ser automatizado, tem alta produtividade e obtenção de peças com formatos variáveis. Ele consiste em três etapas básicas: preenchimento do molde, compactação e desmolde. A prensagem pode

ser realizada por três diferentes métodos, sendo eles: prensagem uniaxial, prensagem isostática e prensagem a quente (SILVA,2014).

A Prensagem Uniaxial é o processo mais utilizado atualmente por ser simples, barato e permitir alta produtividade, porém fica restrito a peças com formatos simples e de pequenas dimensões. O processo consiste em compactar o pó, através da aplicação de uma pressão no sentido axial sobre a matriz metálica rígida contendo o pó. Já na prensagem isostática um fluido age sobre o material cerâmico aplicando forças em todas as direções uniformemente na matriz flexível, sendo um processo muito utilizado para peças de grandes dimensões e/ou com geometrias complexas, tem uma uniformidade melhor que a prensagem uniaxial, porém é um processo caro. (CALLISTER, 2016; RAHAMAN, 1995).

A Prensagem a quente é um processo extremamente caro após o procedimento de prensagem uniaxial e isostática a frio, é necessária uma operação de cozimento (sinterização). O processo de prensagem a quente pode ser de dois tipos, sendo eles a prensagem isostática a quente e prensagem uniaxial a quente, e consiste em realizar a prensagem do pó e tratamento térmico a elevada temperatura simultaneamente, eliminando assim o passo posterior de sinterização necessário nos procedimentos a frio. É muito utilizado quando é necessário ter massa específica elevada.

### **2.7.3 Sinterização**

Uma das etapas mais importante e crucial do processamento de materiais cerâmicos é a sinterização, etapa em que acontece a densificação do material compactado, onde o pó compacto poroso se transforma em um corpo sólido densificado, através do processo de difusão, ou seja, do transporte de matéria. É processo térmico em que se obtém as propriedades físicas e mecânicas desejadas nos materiais produzidos. A temperatura utilizada no processo de sinterização é, aproximadamente,  $2/3$  da temperatura de fusão dos materiais constituintes (CARTER e NORTON, 2013).

Na literatura muitos autores definem o processo de sinterização e segundo Thummler e Oberacker (1993) definem a sinterização como sendo o tratamento térmico a fim de modificar as propriedades de um compactado poroso para obter um corpo livre de poros, já German (1994) define como um processo através do qual o corpo reduz a energia de superfície pela remoção das superfícies livres, com a eliminação secundária das áreas de contornos de grão via crescimento de grão (poros). Com isso, pode-se dizer que o processo de sinterização é o transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso,

resultando na diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução de volume e alteração geométrica dos poros (RÊGO, 2012).

Na sinterização, o sistema tenta evoluir para o seu estado de menor energia, sendo a força motriz a redução da porosidade, diminuindo a sua área superficial e diminuindo da energia de superfície do sistema (CONSTANTINO, 2017). Os fatores que influenciam o processo de sinterização são (ROCHA, 2011):

- A natureza do material de partida (tamanho, distribuição de tamanho de partículas, composição);
- A densidade do compactado verde,
- O tamanho e a área superficial das partículas;
- A atmosfera, a temperatura (patamar e tempo de permanência na temperatura) e a taxa de aquecimento.

A sinterização pode ser categorizada em 3 tipos: sinterização em estado sólido, sinterização por fluxo viscoso e sinterização via fase líquida.

Tanto na sinterização por fluxo viscoso como na sinterização via fase líquida ocorre a formação de um líquido, ou seja, componente com menor ponto de fusão, que se funde no processo de sinterização pois é utilizado uma temperatura de sinterização maior que a temperatura de fusão de um dos elementos constituintes. No processo de sinterização por fluxo viscoso, a porosidade residual é preenchida pelo líquido formado e durante o resfriamento, ocorre vitrificação da fase líquida formada. Processo largamente utilizado para materiais obtidos a partir de matérias primas naturais. Na sinterização via fase líquida, a quantidade de líquido formado é muito menor que no caso da sinterização por fluxo viscoso, sendo suficiente apenas para promover o rearranjo as partículas, mas não para preencher a porosidade (SILVA, 2000, ROCHA, 2011).

Na sinterização em estado sólido, não ocorre a formação de líquido e a densificação é obtida pelo mecanismo de difusão. A sinterização em estado sólido será descrita mais detalhadamente a seguir, por ser o processo utilizado nesta pesquisa.

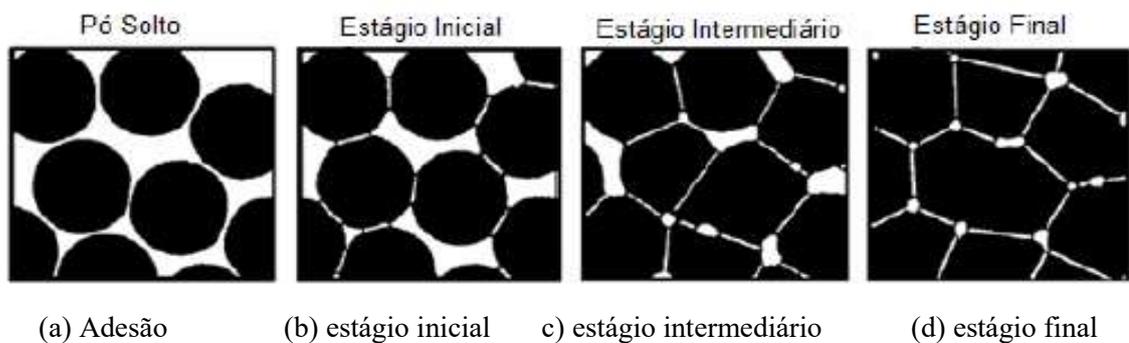
#### 2.7.3.1 Sinterização em estado sólido

O processo de sinterização em estado sólido é muito usado para a produção de compósitos cerâmicos, como alumina e cerâmicas ferromagnéticas, e requer o uso de pós com granulometria pequena e temperaturas elevadas para garantir a difusão atômica (SILVA, 2000).

A força motriz para que ocorra a sinterização no estado sólido vem da redução da área e da energia livre que é substituída pela energia de contorno de grão. Esta redução ocorre através dos processos de crescimento de pescoço, densificação (substituição da interface sólido/vapor pela interface sólido/sólido de menor energia) e crescimento de grão (redução da energia de superfície sólido/sólido associada aos contornos de grão) (YOKOYAMA, 2008).

O processo de sinterização em estado sólido é dividido em 3 estágios: inicial, intermediário e final, pois eles representam a evolução geométrica envolvida na transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente mostrada na Figura 4. A Tabela 3 mostra de forma resumida as principais implicações e fenômenos de cada estágio. (SEEBER, 2008).

Figura 4 - Estágios de sinterização no estado sólido



Fonte: Seeber, 2008 [adaptada]

Tabela 3 - Estágios da sinterização do estado.

<b>Estágio</b>	<b>Microscopia</b>	<b>Densidade Relativa</b>	<b>Crescimento de grãos</b>
<b>Inicial</b>	Crescimento do pescoço	$\leq 65\%$	Mínimo
<b>Intermediário</b>	Densificação, formação de porosidade aberta e arredondamento de poros.	$\sim 65\%$ a $90\%$	Aumento no tamanho de grãos e poros
<b>Final</b>	Fechamento de poros e final da densificação	$> 90\%$	Crescimento de grãos e poros

Fonte: Tonello, 2009 [adaptada]

No estágio inicial, as partículas se conectam gerando o crescimento do pescoço e a formação de um contorno de grão na junção entre elas. A densidade do corpo aumenta, porém, as partículas permanecem identificáveis, e os poros mantêm uma estrutura tridimensional interconectada (YOKOYAMA, 2008; ROCHA, 2011).

O estágio intermediário é o mais importante para a densificação, passando de 65% para 90%. Estágio caracterizado pelo aumento da área de contato entre os grãos, diminuição dos poros, retração da peça sinterizadas e devido ao aumento da continuidade da matéria e conseqüentemente redução do volume de poros, a densidade aumenta (YOKOYAMA, 2008; ROCHA, 2011).

O estágio final de sinterização é a etapa mais lenta e acontece uma mudança acentuada na microestrutura do material, os poros são eliminados e os grãos começam a crescer. Neste estágio a densidade atinge mais de 90% da densidade teórica. (YOKOYAMA, 2008; ROCHA, 2011).

## 2.8 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DOS SINTERIZADOS

### 2.8.1 Análise de tamanho de partícula (ATP)

A análise de tamanho de partículas por difração de laser é uma técnica altamente utilizada no ramo de materiais devido as suas características como a amplitude e facilidade de operação, medições rápidas e ótima resolução. Na ATP um laser He-Ne produz um feixe de luz monocromática que tem como objetivo medir as distribuições de tamanho das partículas através da variação angular, sendo o ângulo de difração inversamente proporcional à dimensão das partículas. O ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas será maior quanto menor for o tamanho das partículas do material (SILVA,2014; MALVERNANALYTICAL,2019?).

### 2.8.2 Análise por Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X é extremamente utilizada na caracterização de materiais cristalinos pois é possível determinar a rede cristalina ou da periodicidade do arranjo atômico do material. As posições angulares dos picos de difração determinam o tamanho e a geometria da célula unitária, enquanto a intensidade dos picos caracteriza o arranjo dos átomos no interior da célula unitária (PADILHA & AMBROZIO FILHO, 2004; CALLISTER, 2016; KHAN, 2001).

Nesta técnica, um feixe de raios - X é incidido sobre um material cristalino e uma fração desse feixe é dispersa pelos elétrons, e o feixe pode sofrer difração devido a interação com os

planos atômicos paralelos, de acordo com a lei de Bragg (equação 1). A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda dos raios X ( $\lambda$ ) e o espaçamento interatômico ( $d$ ) ao ângulo do feixe ( $\theta$ ) a ser difratado, através da equação 1 abaixo (CALLISTER, 2016; KHAN, 2000).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente

$n$  = número inteiro (ordem de difração)

$d$  = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina

$\theta$  = ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Os planos de difração, suas distâncias interplanares e densidades de átomos são características próprias de cada material cristalina, como uma impressão digital, do padrão difratométrico gerado pelo material (LIMA, 2010).

### **2.8.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS)**

Para realizar o estudo da morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, utiliza-se a análise Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectrografia de energia dispersiva de raios-X – EDS, sendo possível analisar as características microestruturais de materiais sólidos. O MEV é amplamente utilizado em diversas áreas pois fornece imagens com aparência tridimensional e possibilita a combinação da análise microestrutural com a microanálise química, com elevada resolução (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007).

A espectrografia de energia dispersiva de raios-X – EDS detecta a composição química de elementos em uma região ou até em um ponto da superfície analisada, identificando praticamente todo e qualquer elemento presente na amostra (SKOOG, HOLLER, CROUCH, 2009).

No MEV, a superfície da amostra deve ser condutora de eletricidade. Nos materiais não condutores, como no caso das cerâmicas, é necessária a aplicação de um revestimento metálico fino na superfície, normalmente ouro ou carbono, para ser possível a realização desta análise (CALLISTER, 2016).

Os resultados obtidos das análises citadas fornecem detalhes importantes da composição química e da superfície do material como a forma e o contorno de grão, possibilitando evidenciar as fases do processo de sinterização.

#### 2.8.4 Microscopia Óptica

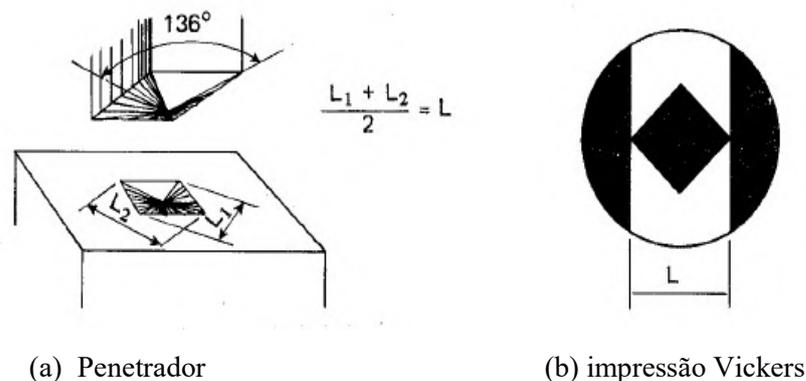
A microscopia óptica é utilizada para estudar a microestrutura dos materiais. Na maioria dos materiais cerâmicos, por serem opacos a luz visível, o microscópio ótico observa e analisa apenas a superfície do material. Normalmente a superfície da amostra deve ser lixada e polida até atingir um acabamento espelhado e ser possível verificar particularidades da superfície dos como corrosão, fissuras, defeitos, e outras singularidades (CALLISTER, 2016).

#### 2.8.5 Dureza

As propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos podem ser analisadas por diferentes maneiras. Quando se refere a dureza, os ensaios de dureza e microdureza mais utilizados são a Brinell, a Vickers e a Rockwell. Para materiais particulados e materiais cerâmicos é frequentemente utilizado o ensaio de microdureza Vickers, pois é utilizado cargas menores que 1 kgf (YOKOYAMA, 2008).

O ensaio de dureza Vickers consiste em comprimir um indentador sobre a superfície plana de um corpo de prova através da aplicação de uma carga definida. Utiliza-se como indentador uma pirâmide de diamante de base quadrada e com ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas. A impressão obtida tem a geometria de um losango retangular, como mostrado na Figura 5 e pela equação 2 (YOKOYAMA, 2008).

Figura 5 – ensaio de dureza Vickers



Fonte: Sousa, 1982.

$$HV = \frac{1,8544P}{l^2} \quad (2)$$

Onde:

HV = dureza Vickers [kgf/mm<sup>2</sup>]

P = carga aplicada [kgf]

l = diagonal do losango retangular obtido na impressão [mm]

Neste ensaio, a dureza é mensurada pela medida das diagonais da impressão piramidal deixada a amostra devido a carga previamente escolhida e por um tempo de aplicação pré-determinado, através de um microscópio acoplado ao durômetro e pela equação 2, salientando eu o valor de dureza independe destes fatores, visto que quanto maior a carga, maior será a marca deixada. (SOUSA, 1982).

## 2.9 PETRÓLEO CRU

O petróleo foi se impondo como fonte de energia e com o advento da petroquímica, o petróleo tornou-se a fonte primária de energia mais utilizada no mundo, correspondendo por 59% do consumo na matriz energética mundial, sendo 35% do consumo em óleo (fração líquida) e 24% do gás natural. Juntamente com os novos compostos produzidos, os derivados do petróleo são diariamente utilizados, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. tornando-se imprescindível à vida moderna (THOMAS, 2004; MATHIAS, 2008; LUCCHESI, 2011).

No Brasil, a exploração de petróleo teve início em 1858, mas só em 1950 com a criação da Petrobrás que as atividades de exploração e produção começaram a ser realizadas de maneira. Nas últimas décadas, a importância do Brasil no cenário mundial da indústria do petróleo vem aumentando gradativamente e com as descobertas recentes de petróleo na camada do pré-sal brasileiro devem posicionar o Brasil em um lugar ainda mais alto no ranking dos maiores produtores e detentores de reservas (ARAGÃO, 2005; LUCCHESI, 2011).

A palavra petróleo vem do latim, petrus, “pedra” e oleum, “óleo”, e o petróleo é extraído de rochas denominadas de Rocha Reservatório na sua forma natural, conhecido como petróleo cru ou bruto. O petróleo é um recurso natural que demora milhares de anos para se formar, em que restos orgânicos submetidos a elevadas temperaturas e de pressões, sofrem transformações químicas (THOMAS, 2004; SILVA, 2014).

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, com cheiro e coloração característico. Óleos de diferentes reservatórios têm características diferentes, quanto a coloração, densidade, viscosidade e contaminantes (THOMAS, 2004).

O petróleo é constituído por uma combinação de compostos orgânicos, sendo seus principais constituintes o carbono e o hidrogênio, ou seja, ramificações de hidrocarbonetos. Porém outros constituintes podem aparecer sob a forma de compostos orgânicos tais qual o oxigênio, o nitrogênio, o enxofre e metais em forma de ácidos orgânicos. A presença destes contaminantes irá implicar numa maior ou menor qualidade do petróleo, quanto mais contaminantes, orgânicos ou inorgânicos, pior será sua qualidade (THOMAS, 2004). A Tabela 4, mostra alguns prejuízos a constituição dos produtos derivados dos hidrocarbonetos:

Tabela 4 - Prejuízo dos constituintes encontrados no petróleo.

CONTAMINANTE:	ELEMENTO QUÍMICO PRESENTE:	PREJUÍZO:
Compostos Orgânicos Sulfurados	Enxofre (S)	Corrosão, Toxidez, Poluição.
Compostos Orgânicos Nitrogenados	Nitrogênio (N)	Retenção de água emulsionada, Contaminação de catalisadores, Alteração da coloração de produtos finais.
Compostos Orgânicos Oxigenados	Oxigênio (O)	Acidez, Corrosividade, formação de gomas, odor.
Compostos Orgânicos Metálicos	Metais (principalmente Ni e V)	Agressão a materiais, Contaminação de catalisadores.

Fonte: Silva, 2014

Nos compostos sulfurados, o enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo e sua concentração pode variar entre 0,02% a 4% em peso e concentração média de 0,65% em peso, determinando a cor e o cheiro, como também a densidade dos produtos finais do petróleo. Eles são indesejáveis pois são tóxicos, poluentes e são responsáveis pela corrosão. Os compostos metálicos podem ser encontrados como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo e na forma de compostos organometálicos complexos, encontrados em maiores concentrações nas frações mais pesadas e também estão ligados a corrosão e odor do petróleo. (THOMAS, 2004).

Nos compostos Nitrogenados, o nitrogênio é encontrado (0,17% em peso) no petróleo e concentração maior nas frações pesadas e são responsáveis pela retenção de água emulsionada, contaminação de catalisadores e alteração da coloração de produtos finais. Os compostos oxigenados são responsáveis pela acidez, coloração, odor e corrosão das frações do petróleo e se apresentam em formas de ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos com variação entre 0,1 e 2% em peso (THOMAS, 2004; SILVA,2014).

O petróleo pode ser classificado de duas formas: classificado de acordo com a densidade e de acordo com os constituintes.

- DENSIDADE

Dependendo de sua densidade, os óleos são classificados pelo American Petroleum Institute – API – em vários graus, sendo petróleos mais leves os com melhores propriedades, essa classificação pode ser verificada na Tabela 5.

Tabela 5 - Classes do petróleo quanto a densidade

Classes	<sup>o</sup> API	Enxofre (% massa)
Leve doce	35 - 60	0 – 0,5
Leve azedo	35– 60	>0,5
Médio meio azedo	26-34	0-1,1
Médio azedo	26-34	>1,1
Pesado Doce	10-25	0-1,1
Pesado Azedo	10-25	>1,1

Fonte: Araújo, 2015 [Adaptado]

Abaixo, segue alguns fatores que podem afetar o <sup>o</sup>API dos óleos, tais como (ARAÚJO, 2015; SILVA,2014):

- A idade geológica: as rochas antigas tendem a ter maior graduação; mas, rochas terciárias podem ter cerca de 40<sup>o</sup> API, como as do Mar do Norte.
- Profundidade do reservatório: quanto maior a profundidade, maior a graduação.
- Tectonismo: altas graduações são mais comuns em regiões com muitas tensões nas camadas geológicas.
- Salinidade: os reservatórios de origem marinha tendem a ter maiores graduações do que os de origem de ambientes com água salobra ou fresca.
- Teor de enxofre: este teor é alto em óleos de baixa graduação.

- **CONSTITUINTES**

A classificação do petróleo, de acordo com seus constituintes, está relacionada a caracterização do óleo, medição do grau de degradação da rocha mãe, como também identificar a composição e propriedades físicas das diversas frações que podem ser obtidas do refinamento. As classes de petróleo são: classe parafínica, classe parafínico-naftênica, classe naftênica, classe aromática intermediária e classe aromático-asfáltica, as principais diferenças entre elas se deve peça diferença de densidade, grau de enxofre, localização dos poços e a aplicabilidade. (THOMAS, 2004; SILVA,2014).

Devido às características dos fluidos presentes utilizados neste segmento, a corrosão torna-se um grande problema, econômico e até ambiental, que afeta todas as etapas, como na produção e no processamento e transporte de produtos e equipamentos da indústria petrolífera.

### 2.9.1 Corrosão na indústria do petróleo

A investigação do processo corrosivo nas diversas aplicações na indústria petrolífera é importante, uma vez que há os custos devido à corrosão representa uma grande parcela dos custos totais para as empresas produtoras de petróleo e gás a cada ano em todo o mundo, sendo a corrosão geral e a localizada são os tipos mais comuns nas ocorrências (CONSTANTINO, 2017). A Figura 12, mostra corrosão interna de tanques de armazenamento de petróleo.

Figura 6 - Corrosão em tanques de armazenamento de petróleo



Fonte: A Autora, 2020.

No processo de destilação do petróleo, ocorre a decomposição térmica de compostos de enxofre, que aparecem na forma de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), sulfetos ( $R_1-S-R_2$ ), dissulfetos ( $R_1-S-S-R_2$ ), tiofenóis ( $R=S-H$ ) e compostos cíclicos. A presença dos compostos  $H_2S$  e  $CO_2$  no petróleo provoca graves danos corrosivos ao sistema – tanques, dutos, tubulação, etc, podendo ser pontuais ou generalizada (MARIANO et al, 2007).

O processo corrosivo está presente em todos os setores industriais sendo responsáveis por cerca de 50% das falhas de materiais estruturais e quando negligenciados pode ocasionar inúmeros problemas como explosões de caldeiras e vazamentos de petróleo. Para minimizar esta situação é necessário atuar de forma preventiva como aplicação pintura anticorrosivas, adição de inibidores de corrosão e revestimentos. Dentre as alternativas para evitar a corrosão em aço, aço galvanizado e do alumínio está a deposição de revestimentos cerâmicos, com resultados satisfatórios para essa aplicabilidade (GENTIL, 2012; CONSTANTINO, 2017).

## 2.10 REVESTIMENTOS

Os revestimentos são utilizados sobre componentes ou produtos metálicos e são conhecidos também como engenharia de superfície. Este ramo vem crescendo de forma intensificada devido aos altos custos de fabricação de materiais estruturais avançados e a otimização dos sistemas de desempenho. Os revestimentos aplicados por aspersão térmica possibilitam que estruturas metálicas consigam trabalhar com desempenho desejado quando submetido a condições extremas. A aspersão térmica tem ganhado espaço em diversas áreas, como metal-mecânica, eletrônica, bioengenharia e aeroespacial devido a sua praticidade de aplicação e custo-benefício do processo (LIMA, TREVISAN, 2007).

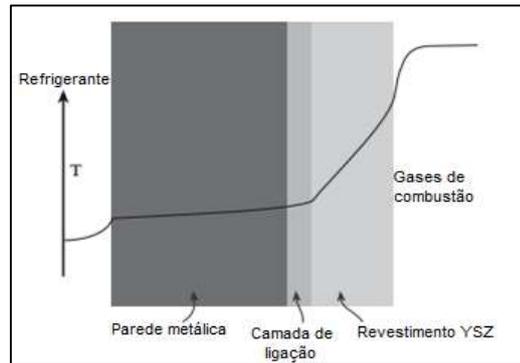
As cerâmicas de alta tecnologia têm sido bastante utilizada no setor de revestimentos cerâmicos por aspersão térmica, sendo aplicadas na indústria petrolífera com objetivo de garantir proteção corrosiva de estruturas metálicas. Estas cerâmicas devem apresentar excelentes características como: resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas e estabilidade química (LIMA, TREVISAN, 2007).

### 2.10.1 Revestimento para barreira térmica

Uma das mais tradicionais e eficazes aplicações de revestimentos industriais por aspersão térmica é a de revestimento cerâmico para barreira térmica, conhecidos como TBC - Thermal Barrier Coating. Esta técnica consiste em aplicar uma camada de ligação metálica (*bond coat*), entre o substrato metálico e o revestimento cerâmico (*top coat*), para melhorar a aderência do revestimento no substrato (CARTER e NORTON, 2013; LIMAR, 2014).

De um modo geral, os sistemas de barreiras térmicas são formados por duas camadas de revestimento (Figura 7): uma camada de adesão ou de ligação – chamada de *bond coat*, e outra camada isolante feita de material cerâmico - chamada *top coat*.

Figura 7 - Representação esquemática de um revestimento de barreira térmica



Fonte: Constantino, 2017

A camada de ligação (*bond coat*) é geralmente metálica com a principal função de melhorar a aderência do revestimento cerâmico ao substrato metálico. Normalmente se utiliza materiais como as superligas de Níquel, são geralmente depositados por um dos processos de aspersão térmica a plasma com espessura na ordem de 75 a 125  $\mu\text{m}$ . Já a camada isolante (*top coat*), normalmente cerâmico, tem o objetivo de proteger o substrato da oxidação e consequentemente da corrosão causada por altas temperaturas ou ambientes corrosivos. A espessura mencionada por vários autores é da ordem de 250-375  $\mu\text{m}$  para garantir que a porosidade desses materiais não interfira na aderência. (ARAÚJO, 2015; CONSTANTINO, 2017; LIMAR, 2014; SUCHARSKI, 2016, PAREDES, 2012).

Os revestimentos cerâmicos normalmente apresentam estabilidade a altas temperaturas, são igualmente resistentes à corrosão, ao desgaste, à erosão e a oxidação e são duráveis apresentando, portanto, baixa manutenção e custo de operação, por isso são utilizados para proteger estruturas metálicas contra a corrosão; minimizar manutenção, aumentar a vida útil ou mesmo a temperatura de trabalho dos substratos metálicos, otimizando assim, o desempenho, a durabilidade e a confiabilidade. Os materiais empregados para este fim incluem um número de formulações de revestimento à base principalmente de alumina ou de zircônia (ARAÚJO, 2015, LIMAR, 2014).

Uma aplicação para os revestimentos cerâmicos que está sendo desenvolvida é a utilização contra a corrosão de estruturas metálicas da indústria petrolífera, no qual estes materiais devem apresentar boas características como resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas e estabilidade química.

## 2.11 ASPERSÃO TÉRMICA

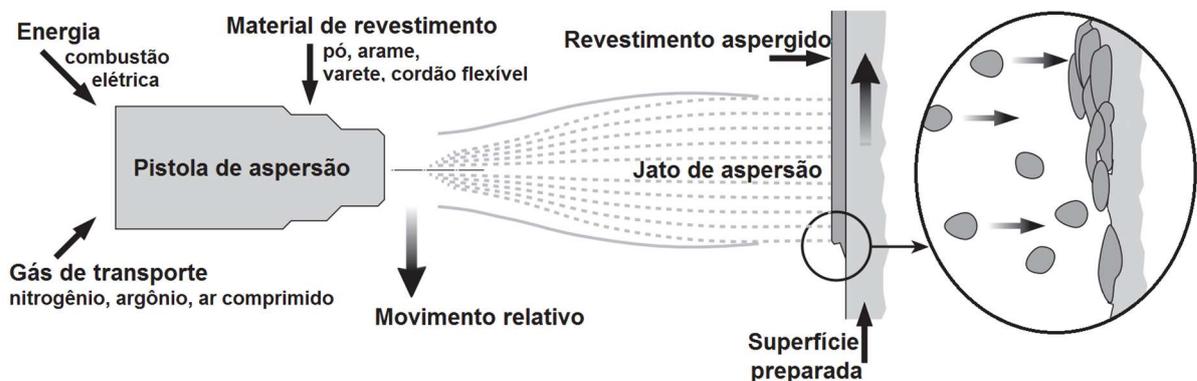
Conceitualmente “aspersão térmica é um grupo de processos onde materiais metálicos ou não metálicos, finamente divididos, são depositados em uma condição fundida ou semifundida sobre um substrato preparado formando um depósito aspergido” (LIMA, TREVISAN, 2007).

A aspersão térmica apresenta enorme flexibilidade quanto à deposição de revestimentos assim como a aplicabilidade, sendo enormemente empregado para proteção contra corrosão, desgaste e fadiga superficial, além de ser utilizado como barreira térmica (MARANHO, 2008).

Nos processos de Aspersão Térmica, o material do revestimento, na forma de pó, vareta, cordão ou arame, é fundido ou semifundido por uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Após a fusão, o material é impulsionado por gases sob pressão de encontro à superfície que será revestida, sendo esta previamente preparada no que diz respeito à limpeza, rugosidade e aquecimento. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se na forma de panquecas em direção paralela ao substrato formando lamelas e aderem ao material de base. As partículas aspergidas aderem ao substrato por mecanismos de natureza física, mecânica, e químico-metalúrgica dependendo da temperatura da fonte de calor e da velocidade imposta às partículas, que pela sobreposição formam camadas lamelares com óxidos e poros (PAREDES, 2012; BORCHATE, 2013; MARANHO 2006; MARIANO, 2008).

A Figura 8 mostra a sequência esquemática da aspersão térmica. É possível ver o material, a fonte de energia, projeção da partícula, o impacto com o substrato e a solidificação gerando o revestimento.

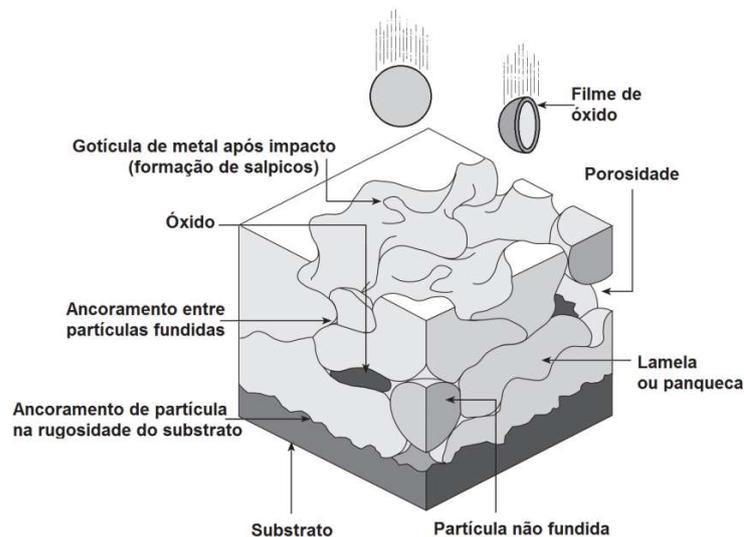
Figura 8 - Diagrama esquemático do princípio dos processos de aspersão térmica



Fonte: Oerlikon Metco, 2016 [Adaptado]

A figura 9 apresenta o aspecto típico do material aspergido detalhando as camadas depositadas com os poros e óxidos e a morfologia do revestimento (BORCHATE, 2013).

Figura 9 - Diagrama esquemático da morfologia de um revestimento aspergido



Fonte: Oerlikon Metco, 2016 [Adaptado]

O critério básico para qualquer processo de aspersão térmica é que as partículas devem se fundir completamente no jato, sem excessiva vaporização, permanecendo fundidas até atingir o substrato. Um dos cuidados necessário durante o processo de aspersão é no controle do tamanho das partículas do pó, pois se forem muito finas ( $>5 \mu\text{m}$ ) dificultam a injeção desse material dentro do sistema de injeção, entupindo-o. (LIMA, TREVISAN, 2007).

Outra etapa importante no processo de aspersão térmica é a etapa de preparação da superfície que serve para garantir a qualidade de adesão do revestimento ao substrato, na qual o principal mecanismo que é a ancoragem mecânica. O procedimento apropriado para preparar o substrato tem como objetivo permitir que as partículas propelidas tenham a máxima aderência no impacto. Para otimizar a aderência à superfície é necessário garantir que as quatro etapas da preparação do substrato sejam realizadas de forma eficaz, sendo elas: limpeza, rugosidade da superfície, camada de ligação, pré-aquecimento (MARIANO, 2008, BORCHATE, 2013; PAREDES, 2012)

A etapa de texturização, é utilizada para garantir o nível de rugosidade da superfície apropriada para que ocorra a adesão satisfatória do revestimento e um dos meios mais eficazes de obter a rugosidade desejada é através do jateamento abrasivo. A texturização é essencial quando o substrato é utilizado a temperatura ambiente. No entanto a etapa de ligação é utilizada quando o substrato é feito de um material muito duro para ser texturizado ou mole que seria

deformado. O pré-aquecimento do metal de base melhora a adesão do revestimento, pois pode prevenir condensação de vapor, ou retardar o resfriamento das partículas para assegurar a adesão e promover a ligação térmica. Usualmente, utiliza-se temperaturas de pré-aquecimento entre 80 e 120 °C (LIMA, TREVISAN, 2007).

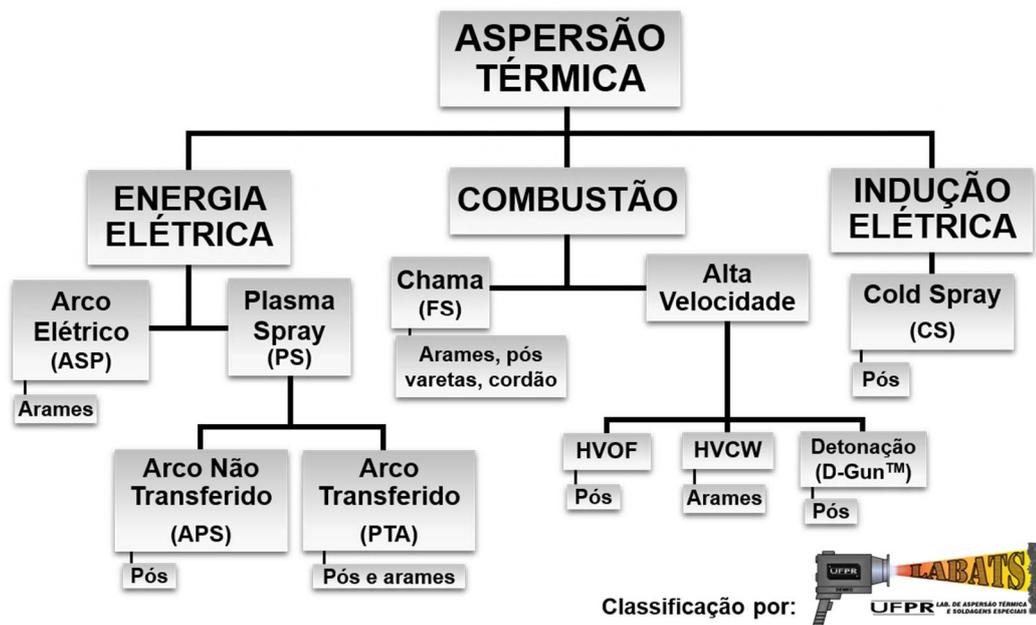
Após a realização do processo de aspersão térmica é necessário fazer uma avaliação do revestimento através de testes com o objetivo de verificar as propriedades do revestimento. Entre as propriedades usadas para caracterizar revestimentos aspergidos, as mais comuns são: Adesão/coesão; dureza e desgaste (LIMA, TREVISAN, 2007; PAREDE,2012).

A propriedade de Adesão/coesão é normalmente analisada através dos ensaios de tração, fita, dobramento e cisalhamento, já dureza é realizado por penetração (indentação, micro e macrodureza). Outros ensaios também são utilizados, sendo eles análise metalográfica, ensaios não-destrutivos e ensaios de desgaste - abrasivo, adesivo e erosivo (LIMA, TREVISAN, 2007).

### 2.11.1 Processos de aspersão Térmica

Os processos de aspersão térmica podem ser classificados quanto ao tipo ou método de geração de calor em dois grandes grupos básicos: processo de combustão (Chama, Detonação) ou energia elétrica (Plasma e Arco elétrico). A classificação pode ser complementada incluindo os processos de indução elétrica chamada também por “Cold Spray” em que o método de geração de calor é cinético conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Classificação dos principais processos de aspersão térmica pela fonte de calor.



O processo por combustão emprega gases combustíveis como fonte de calor. Os consumíveis usados são na forma de pó, vareta, cordão ou arame. Nos processos utilizando energia elétrica os consumíveis são na forma de pó ou arame.

O processo de aspersão tendo o tipo de geração de calor por energia elétrica consiste nos métodos de: Plasma de arco não-transferido (APS ou PS – Plasma spray); Plasma de arco transferido (PTA – Plasma transferred arc) e Arco elétrico. O processo de aspersão com a combustão como meio de geração de calor pode ser subdividido em: Combustão por chama convencional (FS); Oxi-combustível de alta velocidade (HVOF), High Velocity Combustion Wire (HVCW), Aspersão por detonação (D-gun). E o método utilizado por indução elétrica é o Cold Spray (CS), utilizando o pó como material consumível. A Tabela 6 mostra um quadro resumo das características e propriedades dos diversos tipos de processos de aspersão térmica.

Tabela 6 - Características e propriedades dos processos de aspersão térmica

<b>Propriedades</b>	<b>Processos</b>					
	<b>FS</b>	<b>HVOF</b>	<b>D-Gun</b>	<b>APS</b>	<b>Plasma</b>	<b>CS</b>
<b>Temperatura da chama/arco (°C)</b>	2.200-3.200	2.700-3.100	>3.000	4.000-6.000	16.000	-
<b>Velocidade das partículas (m/s)</b>	30-150	750	900	100-250	300-500	1.000
<b>Aderência (Mpa)</b>	4-20	70-100	>70	10-36	>70	30-40
<b>Porosidade (%)</b>	5-15	0-2	<2	10-15	1-7	0,7
<b>Óxidos (%)</b>	6-15	0,2-5	<1	10-20	2-3	-

Fonte: Maranhão, 2006.

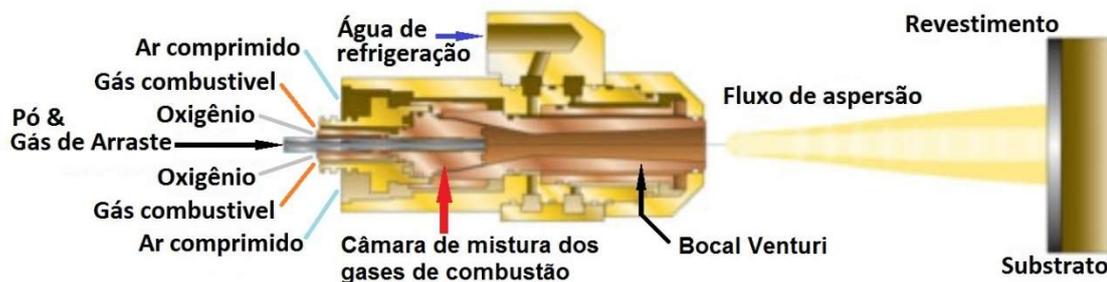
A seguir serão descritos tipos de aspersão térmica que foi utilizado neste trabalho, a aspersão térmica por HVOF e APS, referente a aplicação da camada de ligação e do revestimento cerâmico, respectivamente.

#### 2.11.1.1 Aspersão Térmica por HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)

O processo de aspersão térmica oxicomustível de alta velocidade denominado por HVOF (high Velocity Oxygen fuel) é conhecido também por Aspersão Térmica Hipersônica, pois utiliza velocidade do gás em faixas médias de 1500 a 2000 m/s. Neste processo o gás combustível (propano, Propileno ou hidrogênio) é queimado com o oxigênio a alta pressão, gerando um jato de alta velocidade e devido a isto, a câmara de combustão e o bocal são constantemente arrefecidos a água (LIMA; TREVISAN, 2007).

No processo, o material a ser depositado encontra-se na forma de pó, que é injetado de forma radialmente em uma chama de alta velocidade. As partículas são aquecidas e projetadas em alta velocidade contra uma superfície previamente preparada, onde após o impacto e deformação das mesmas levam a formação e adesão do revestimento ao substrato (LIMA; TREVISAN, 2007). A Figura 11 mostra o esquema de uma tocha de aspersão por HVOF.

Figura 11 - Desenho esquemático do processo de aspersão térmica HVOF, combustível gasoso, com alimentação axial de pó



Fonte: Oerlikon Metco, 2016 [Adaptado]

A chama, neste caso, é usada apenas com a finalidade de se aquecer e não fundir o material. Por este motivo ocorre um aumento na energia cinética das partículas que é transferido para o substrato gerando, portanto, uma grande quantidade de calor (ARAÚJO, 2015).

Devido às altas velocidades de impacto, os revestimentos possuem menores teores de óxidos, porosidade extremamente baixa ( $> 1\%$ ) e maior aderência devido a elevada força de adesão em relação aos processos de aspersão térmica convencionais (BOCHARTE, 2013; SUCHARSKI, 2016). A distância de aspersão entre a extremidade da tocha e o substrato é de 120 a 300 mm e o tamanho das partículas do pó utilizado varia entre 5 a  $45\mu\text{m}$ , sendo essas algumas características do método HVOF (LIMA; TREVISAN, 2007).

O processo de aspersão térmica por HVOF é pouco propagado no Brasil porque o custo de processamento é elevado em relação aos outros processos, porém a aspersão por HVOF fornece resultados superiores quanto a deposição do material aspergido e acabamento superficial como também apresenta bons resultados principalmente para revestimentos metal-cerâmicos. O processo é bastante utilizado nas indústrias de alta tecnologia (aeroespacial e aeronáuticas, petroquímicas entre outras) devido as excelentes propriedades de adesão e resistência tanto em relação a corrosão como ao desgaste (LIMA; TREVISAN, 2007; BOCHARTE, 2013).

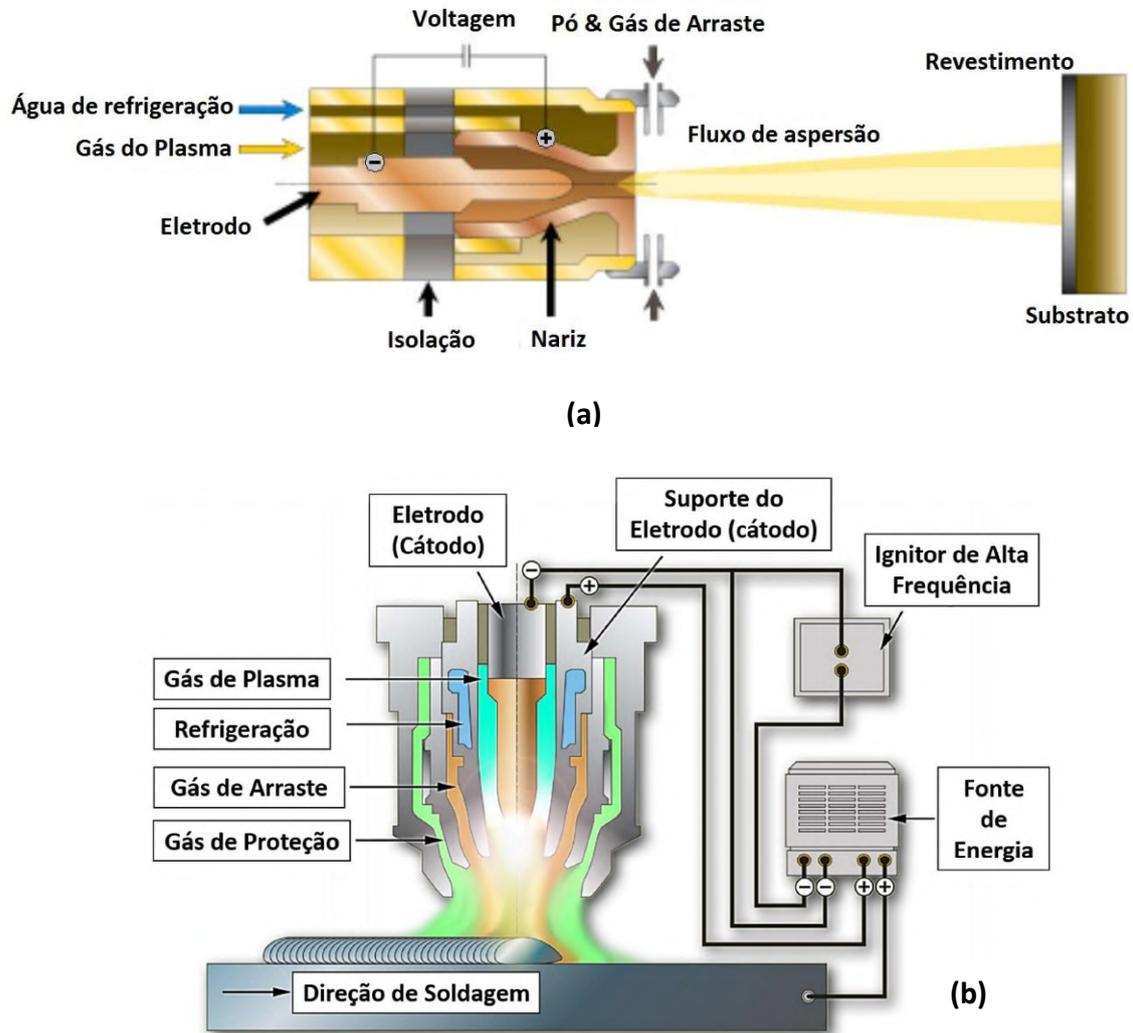
### 2.11.1.2 Aspersão Térmica por Plasma

O desenvolvimento da indústria aeroespacial abriu um campo extraordinário para a utilização dos revestimentos aplicados por processos de AT, pois o desenvolvimento de seus componentes para turbinas e motores de foguetes expostos a condições cada vez mais severas tem exigido bom desempenho de materiais de engenharia. O processo de aspersão térmica por plasma é um processo que permite o revestimento de superfícies com uma camada relativamente fina a partir de pós de materiais cerâmicos ou metálicos sendo muito requerido pelas indústrias químicas, petroquímicas, aeroespacial e de geração de energia (PAREDES, 2012; BOCHARTE, 2013).

Para o processo de aspersão térmica por plasma (APS) utiliza-se argônio ou nitrogênio como gás formador do plasma, sendo que este gás será o gás que irá agir como propelente. O pó e então injetado sobre o jato de plasma e posteriormente fundido e projetado a uma elevada velocidade. O resultado do recobrimento é uma estrutura de elevada adesão e baixa porosidade (PAREDES, 2012; BOCHARTE, 2013).

Existem dois modos de formação de plasma, um com arco transferido e o não transferido (Figura 12): para a formação do plasma com arco transferido, o substrato é utilizado para fechar o circuito elétrico quando o arco que o atinge. Na formação de plasma com arco não transferido, o circuito elétrico é fechado entre o eletrodo e o orifício/bocal, garantindo que o arco seja estabelecido e mantido, desta forma o plasma é forçado através do orifício pelo gás. O calor útil é obtido somente do jato de plasma, sendo conhecido como processo de AT plasma spray. Segundo Paredes, 2012, o termo "arco plasma" é bastante usado para referenciar um grupo de processos que usam um arco elétrico para fornecer energia térmica de alta densidade (PAREDES 2012).

Figura 12 - Desenho esquemático dos processos de aspersão térmica Plasma (a) Processo de aspersão térmica Plasma Arco Não-Transferido (APS), (b) Processo de aspersão térmica Plasma Arco Transferido (PTA)



Fonte: Oerlikon Metco, 2016 [Adaptado]

O equipamento deste tipo de processo é formado por um eletrodo de tungstênio na posição do cátodo e um ânodo de cobre, sendo necessária refrigeração. No processo de aspersão a plasma são utilizados normalmente o argônio e podendo ser nitrogênio como gás ionizante. Para iniciar o plasma é necessária uma descarga de tensão entre os polos causada o gás ionizante flui no cátodo (AWS, 1985). Complementando o processo APS FERREIRA, 2003 diz que: “neste arco, uma corrente contínua é mantida enquanto um fluxo de partículas do material a ser depositado é adicionado à frente do plasma”. O intervalo usual de corrente se situa na faixa de 100 a 1000 A, com potências desde 40 KW a 100KW, e diâmetro médio das partículas do pó entre 0,02 e 0,1 mm. Vários materiais podem ser utilizados no processo de aspersão a plasma,

dentre eles estão os materiais cerâmicos, poliméricos e metais como também compósitos diversos (ARAÚJO, 2015; BOCHARTE, 2013).

### 2.11.2 Preparação da superfície

A preparação da superfície do material que irá receber o revestimento é de suma importância no processo de aspersão térmica pois esta etapa está diretamente ligada ao mecanismo de aderência, ou seja, ancoragem mecânica do revestimento ao substrato.

O objetivo da preparação da superfície é garantir níveis adequados de limpeza e rugosidade, como também do pré-aquecimento do substrato e da camada de ligação, quando necessários, os quais serão descritos a seguir (LIMA, TREVISAN, 2007; PAREDES, 2012).

#### 2.11.2.1 Limpeza da superfície

O objetivo de realizar primariamente a limpeza da peça é retirar quaisquer contaminantes presentes na superfície e garantir maior aderência do revestimento ao substrato, eliminando assim a umidade, ferrugem, crosta de óxidos, graxa, óleo e tinta. Um ponto crucial no processo de aspersão é garantir que a superfície se mantenha limpa até a aplicação do revestimento, protegendo-a contra a recontaminação (LIMA, TREVISAN, 2007; PAREDES, 2012).

Existem 3 tipos de processo de limpeza: limpeza química, limpeza mecânica e limpeza ultrassônica, que podem ser usados isoladamente ou em conjunto, dependendo dos tipos de contaminantes presentes na superfície. A limpeza ultrassônica objetiva retirar contaminantes impregnados em locais de difícil acesso, já a limpeza química, como o nome indica, utiliza-se processos químicos como a detergência, desengraxamento e decapagem ácida que utilização detergentes, solventes e ácidos, respectivamente (LIMA, TREVISAN, 2007; PAREDES, 2012).

A limpeza mecânica baseia-se no princípio de abrasão, que retira as impurezas pela ação mecânica de um material de maior dureza sobre o de menor dureza. Para isso utiliza-se processos manuais como a escovação e martelamento, ou mecanizados como usinagem, polimento e jateamento abrasivo (LIMA, TREVISAN, 2007; PAREDES, 2012).

Nos processos de aspersão térmica, recomenda-se utilizar a limpeza por jateamento abrasivo, pois nesse processo é possível obter a limpeza e ao mesmo tempo a rugosidade

necessária do revestimento de acordo com a norma ISO 8501-1 (PAREDES, 2012). Por isso neste trabalho foi utilizado a limpeza mecânica por jateamento abrasivo.

O jateamento abrasivo é um processo no qual partículas de um material duro são propulsadas com alta velocidade, normalmente através de ar comprimido, contra a superfície do substrato e normalmente utiliza-se partículas abrasivas de materiais como areia comum ou silicosa, granalha de aço ou de ferro, óxido de alumínio, entre outros materiais. Os Abrasivos utilizados devem ter cantos vivos, pois favorecem as irregularidades na superfície do substrato necessárias para a ancoragem do revestimento (MARIANO 2008, PAREDES,2012).

A qualidade da superfície após o jateamento depende não só das propriedades das partículas utilizadas (tamanho, composição, dureza e formato) como também dos parâmetros de processo, por exemplo a distância de projeção, velocidade, tempo de jateamento, pressão do ar comprimido, entre outros. (MARIANO et al 2007, SUCHARSKI, 2012; PAREDES, 2012).

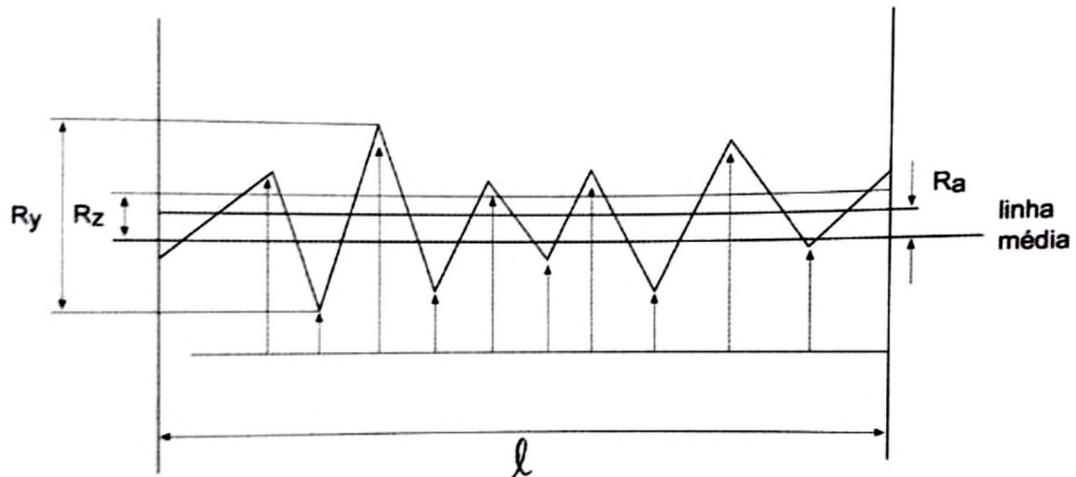
LIMA e TREVISAN, 2007, afirmam que no processo de jateamento abrasivo utiliza-se normalmente uma pressão entre 30 e 100psi e para óxidos de alumínio em substratos de aço essa pressão deve variar entre 0,4 e 0,6 MP. Outro parâmetro importante é o ângulo de jateamento que em geral utiliza-se ângulo entre 45° e 90°, quanto maior o ângulo maior o grau de rugosidade. O tempo de jateamento deve estar entre 3 e 4s, pois tempos maiores acarretariam menor rugosidade e a distância do bocal e a superfície do substrato entre 10 e 30cm (LIMA, TREVISAN, 2007; PAREDES, 2012).

#### 2.11.2.2 Texturização

A texturização, chamado também de rugosidade da superfície do substrato, é uma etapa de suma importância no processo de aspersão térmica pois é ela determina a qualidade do revestimento. A necessidade de se ter uma superfície com rugosidade específica está diretamente ligada ao aumento das irregularidades da superfície e da área superficial de contato que o revestimento terá ao ser aspergido, aumentando a ancoragem mecânica e uma melhor aderência do revestimento a substrato (LIMA, TREVISAN, 2007; MARIANO 2008, SUCHARSKI, 2012; PAREDES, 2012).

Os parâmetros analisados para determinar a rugosidade apropriada para uma determinada aspersão estão definidos pela norma ABNT NBR 6405/1985, as quais são: rugosidade média ( $R_a$ ), rugosidade média parcial ( $R_z$ ) e máxima distância pico vale ( $R_y$ ), mostrado na Figura 13.

Figura 13 - Parâmetros de rugosidade.



Fonte: Lima & Trevisan, 2007

O grau de rugosidade requerida em uma superfície não é constante pois depende tanto do material do revestimento como também do tipo de processo e das condições de serviço. Segundo LIMA; TREVISAN, 2007 a rugosidade superficial adequada para a maioria dos revestimentos está na faixa entre  $2,5 \leq Ra \leq 13 \mu\text{m}$ , e que a adesão aumenta com a rugosidade, porém com  $Ra$  superior a  $10 \mu\text{m}$  essa melhoria diminui.

### 2.11.2.3 Camada de Ligação

A camada de ligação só é utilizada quando o material do substrato é muito duro, que impossibilita a texturização eficaz ou muito mole que se deformaria no processo de aspersão térmica. Eles veem como alternativa quando a camada de material a ser aspergida for muito fina, dura ou de difícil preparação por jateamento (LIMA, TREVISAN, 2007; PAREDES, 2012).

O material a ser escolhido deve ter afinidade com o substrato para formar ligações física, interatômicas ou de difusão, pois ao serem aspergidos aderem no substrato formando uma fina camada que servirá de âncora para a aderência do revestimento. Apesar da camada de ligação ter o objetivo de facilitar a aderência do revestimento ao substrato alguns autores indicam que é necessário preparar a amostra por usinagem grosseira ou jateamento abrasivo (LIMA, TREVISAN, 2007; PAREDES, 2012).

#### 2.11.2.4 Pré-aquecimento do substrato

Outra etapa do processo de preparação da superfície, que depende das propriedades físicas do substrato e do revestimento, é o pré-aquecimento do substrato pois pode prevenir condensação de vapor, ou retardar o resfriamento das partículas para assegurar a adesão e promover a ligação térmica revestimento como substrato. Ele tem o objetivo queimar e volatilizar resíduos e até umidade retidos na superfície do substrato como também reduzir tensões internas durante o processo de aspersão térmica do revestimento sobre o substrato devido a redução da variação térmica entre substrato e revestimento (LIMA, TREVISAN, 2007; MARIANO 2008; PAREDES, 2012).

De acordo com vários autores, o processo de pré-aquecimento pode ser feito pela própria pistola utilizada na aspersão térmica ou por indução ou até outro equipamento que realize essa função e a temperatura recomenda fica na faixa de 80 à 150°C. A aplicação do pré-aquecimento entre a faixa é de suma importância no processo, pois temperaturas mais altas podem gerar camadas indesejadas de óxidos (LIMA, TREVISAN, 2007; MARIANO 2008; PAREDES, 2012).

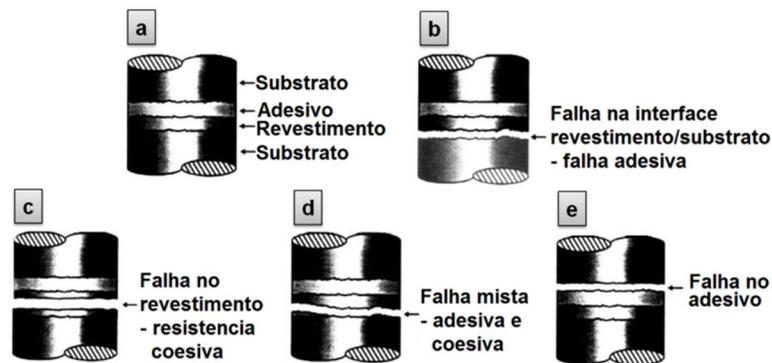
### 2.11.3 Caracterização dos revestimentos

#### 2.11.3.1 Ensaio de Aderência

Para a avaliação quantitativa para revestimentos aspergidos termicamente é realizado o ensaio de adesão/coesão para verificar a resistência adesiva e coesiva dos revestimentos onde é possível verificar as partes do revestimento com menor resistência e também verificar a influência das variáveis de processo ou preparação do substrato. Uma das técnicas mais utilizadas para esse fim obedece a norma ASTM C-633, a qual descreve o ensaio de tração para revestimentos de aspersão térmica, onde um corpo de prova revestido é colado a outro com igual dimensão e com a máquina de tração são tracionados até separação. A avaliação é feita pelo valor tensão necessária para o rompimento das amostras coladas e do aspecto do local onde houve a separação das mesmas (ARAÚJO, 2015; LIMA, TREVISAN, 2007).

A Figura 14 apresenta esquematicamente as formas de falha que podem ocorrer no ensaio de aderência.

Figura 14 - Modos de falha do revestimento no ensaio de aderência.



Fonte: Norma N2568/11

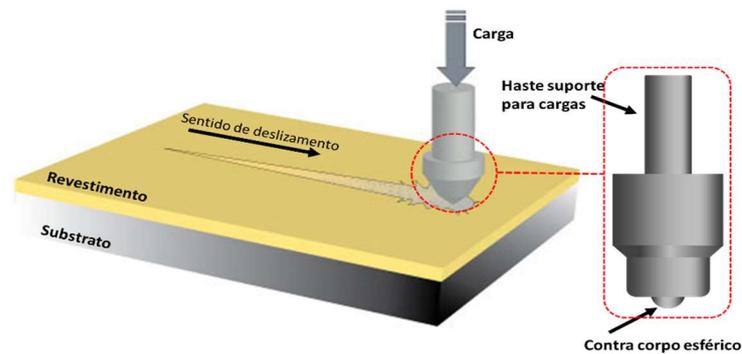
Na figura 14(a) verifica-se o corpo de prova antes do ensaio e representa a montagem do substrato com a contraprova (substrato sem revestimento). Para realizar a avaliação do ensaio de aderência analisa a superfície onde ocorreu a ruptura e define o tipo de falha, que pode ser adesiva (Figura 14 (b)) quando a ruptura do corpo ocorre na interface revestimento/substrato, pode ser falha coesiva (Figura 14 (c)) que ocorre no revestimento entre suas camadas, ou pode ser falha mista (Figura 14 (d)) em que ocorre uma mistura da falha adesiva e coesiva. A falha no adesivo (Figura 14 (e)) assim chamada, ocorre na interface com a contraprova, indicando que a adesão e coesão ficaram acima do limite do adesivo (SUCHARSKI, 2016).

Quando ocorre a falha na região do adesivo ou nas suas interfaces, quer dizer que ocorreu uma falha prematura, devido a tensão abaixo da esperada. Esse tipo de falha manifesta que o problema pode ter sido causado durante a preparação superficial, ou no processo de secagem da cola. Na falha prematura coesiva diz-se que o problema ocorre devido a problemas da liga ou dos parâmetros de processo (ARAÚJO, 2015; LIMA, TREVISAN, 2007).

### 2.11.3.2 Ensaio de Riscamento

O teste de riscamento é realizado com o objetivo de analisar a durabilidade e comportamento tribológico dos revestimentos cerâmicos, através do ensaio de desgaste. Neste ensaio uma haste, com um indentador esférico ou trapezoidal, aplica uma elevada pressão de contato e baixo ângulo de deslizamento no material aspergido (Figura 15), tendo como objetivo verificar a resistência do material ao desgaste.

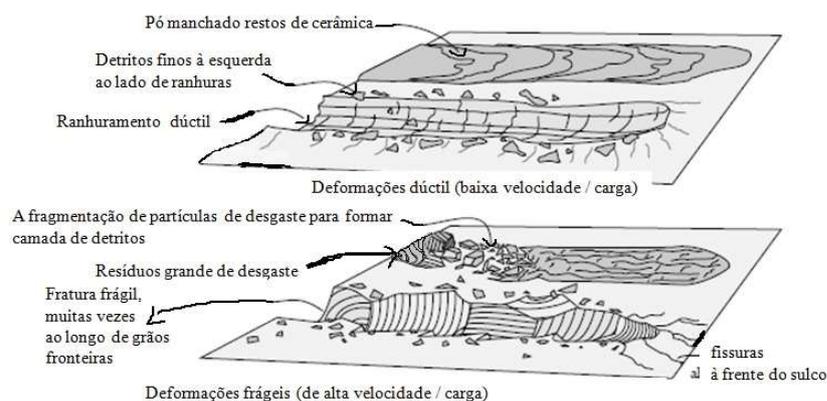
Figura 15 - Esquema do Teste de riscamento.



Fonte: Araújo,2015

A avaliação deste ensaio pode ser tanto qualitativa como quantitativa, em que na avaliação qualitativa é feita através da observação da trilha e verificando o tipo de falha sofrida pelo revestimento. Já a avaliação quantitativa é feita através da profundidade do risco versus carga aplicada. Em uma deformação dúctil, observa-se deslizamentos moderados, com um escoamento plástico e deslocamento de material em vez de remoção, efeito que ocorre nos deslizamentos frágeis, a Figura 16 apresenta um esquema dos dois mecanismos de deformação dúctil e frágil em cerâmicas (ARAÚJO, 2015; STACHOWIAK E BATCHELOR 2014).

Figura 16 - Mecanismos de deformação dúctil e frágil em cerâmicas.



Fonte: Araújo,2015

A caracterização das trilhas é realizada através de um microscópio confocal em que imagens tridimensionais da topografia da amostra são geradas através de reflexão de um laser por lentes objetivas. No microscópio visualiza a imagem ampliada dos riscos, sendo possível medir a área da impressão gerada pelo indutor, a largura e a penetração; além de identificar os mecanismos de deformação dúctil e frágil (ARAÚJO, 2015; STACHOWIAK E BATCHELOR 2014).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

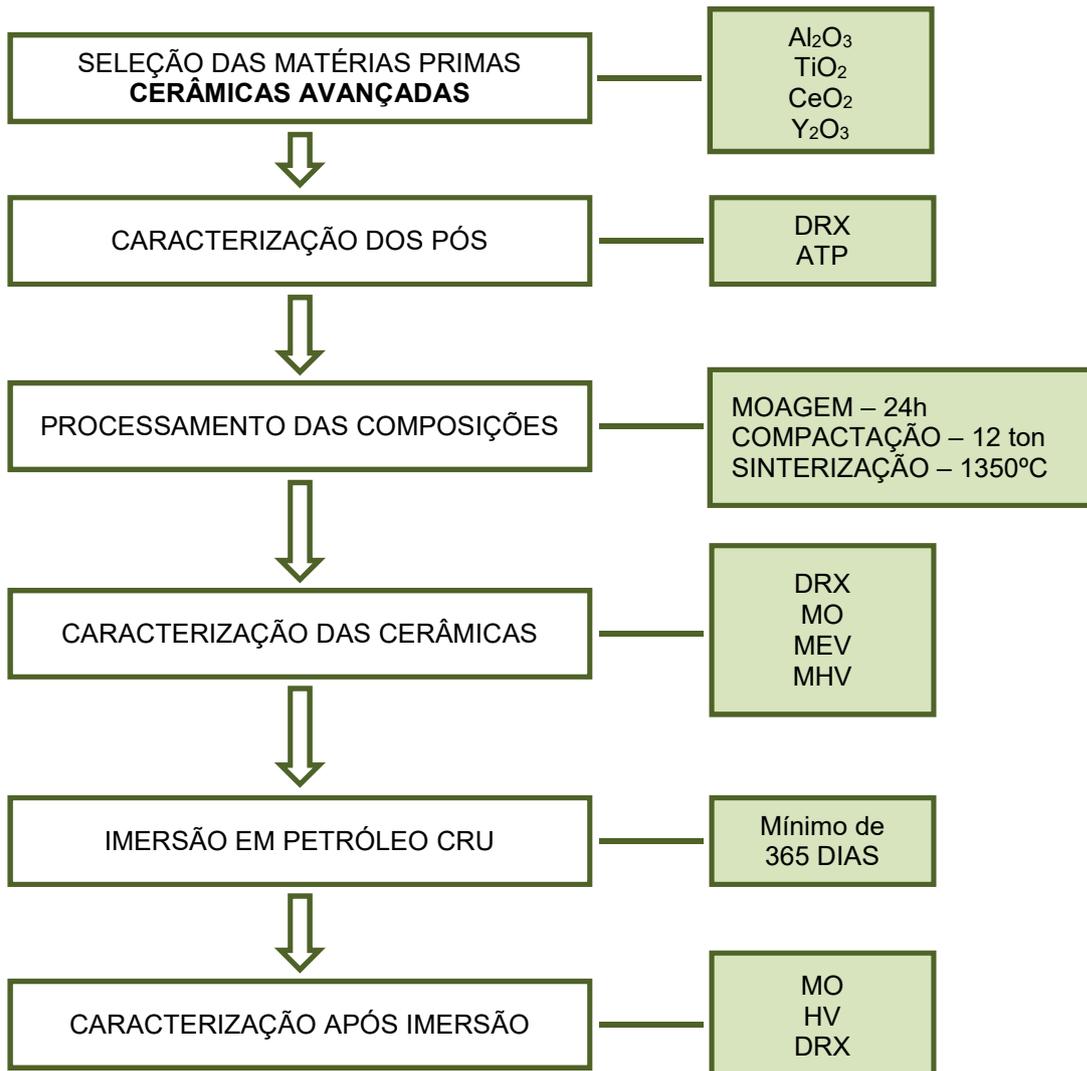
Esta pesquisa se divide em duas grandes partes.

1ª ETAPA: Desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos e estudo de estabilidade desses materiais em ambiente de petróleo. Escolha dos melhores compósitos para ser possível a 2ª etapa da pesquisa.

2ª ETAPA: Aplicação do revestimento cerâmico nas chapas metálicas por meio da técnica de dispersão térmica e estudo das propriedades, características e qualidade dos revestimentos.

Esta 1ª etapa descreve os materiais e a metodologia utilizada na fabricação e na caracterização dos compósitos cerâmicos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Como ilustrada no fluxograma da Figura 23.

Figura 17 - Fluxograma do procedimento experimental da 1ª etapa



### 3.1 PÓS CERÂMICOS UTILIZADOS

A qualidade das cerâmicas depende, dentre outros fatores, das características físicas e químicas das matérias prima utilizadas em sua composição. Foram utilizados quatro óxidos para a preparação dos compósitos cerâmicos estudados ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ), sendo eles óxido de alumínio - ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 99% de pureza, ALCOA), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2 \geq 99\%$  de pureza, SIGMA-ALDRICH), óxido de cério ( $\text{CeO}_2 \geq 99\%$  de pureza, NEON) e óxido de Ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 99,99% de pureza, SIGMA-ALDRICH).

Os pós dos óxidos foram pesados separadamente numa balança analítica (MARCONI MODELO: FA2014N), com 4 casas decimais de precisão, do Laboratório de Cerâmicas Especiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE e foram separados em 4 grandes grupos de misturas cerâmicas: AlTi5Ce, AlTi7Ce, AlTi5Y e AlTi7Y.

Em cada grupo de compósitos desenvolvidos, foi fixado a quantidade do óxido de terra rara em 5 ou 7%, variada a percentagem do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em 10, 15 e 20%, sendo o restante do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para completar os 100% em peso das amostras, como mostrado nas Tabelas 7 a 10.

Tabela 7 - Percentagem de óxidos para composição das amostras cerâmicas AlTi5Ce.

Composição	Al10Ti5Ce	Al15Ti5Ce	Al20Ti5Ce
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	85,0	80,0	75,0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	10,0	15,0	20,0
<b>CeO<sub>2</sub></b>	5,0	5,0	5,0
<b>Total em %</b>	100,0	100,0	100,0

Fonte: A Autora, 2020.

Tabela 8 - Percentagem de óxidos para composição das amostras cerâmicas AlTi7Ce.

Composição	Al10Ti7Ce	Al15Ti7Ce	Al20Ti7Ce
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	83,0	78,0	73,0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	10,0	15,0	20,0
<b>CeO<sub>2</sub></b>	7,0	7,0	7,0
<b>Total em %</b>	100,0	100,0	100,0

Fonte: A Autora, 2020.

Tabela 9 - Porcentagem de óxidos para composição das amostras cerâmicas AlTi5Y

<b>Composição</b>	<b>Al10Ti5Y</b>	<b>Al15Ti5Y</b>	<b>Al20Ti5Y</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	85,0	80,0	75,0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	10,0	15,0	20,0
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,0	5,0	5,0
<b>Total em %</b>	100,0	100,0	100,0

Fonte: A Autora, 2020.

Tabela 10 - Porcentagem de óxidos para composição das amostras cerâmicas AlTi7Y.

<b>Composição</b>	<b>Al10Ti7Y</b>	<b>Al15Ti7Y</b>	<b>Al20Ti7Y</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	83,0	78,0	73,0
<b>TiO<sub>2</sub></b>	10,0	15,0	20,0
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,0	7,0	7,0
<b>Total em %</b>	100,0	100,0	100,0

Fonte: A Autora, 2020.

As porcentagens do reforço (óxido de titânio) foram escolhidas em acordo com a literatura (FU; WU; LI, 1994; FU; GU; DU, 2001, BECHER, 1991), que diz que o reforço é empregado para aumentar a sua resistência e tenacidade como também pela teoria da percolação de compósitos que define que essa quantidade deve ser de até 25% da matriz. A porcentagem dos aditivos, os óxidos de terra rara, foi escolhida pela literatura (XU; HUANG; AI, 1997, 2001, 2006; XU; AI, 1998), que diz que os óxidos de terra rara têm muito que contribuir quando utilizados como aditivos em cerâmicas baseadas em alumina e que não pode ser maior que a do reforço, como também pela experiência obtida no grupo de pesquisa de cerâmicas avançadas da UFPE, do qual participo.

### 3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Inicialmente, os pós-constituintes - Alumina a titânia - foram moídos separadamente, em moinho de bolas para obter a redução e homogeneização do tamanho de grãos com o objetivo de melhorar a sinterização, bem como as propriedades mecânicas finais dos compósitos desenvolvidos. Não foram realizadas a moagem dos óxidos de terra rara devido a pequena quantidade utilizada na formação dos compósitos cerâmicos.

Todas as matérias primas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e; CeO<sub>2</sub>) foram pesadas de acordo com as 12 composições mostradas nas Tabela 7 a 10 e misturadas no almofariz de ágata. Em seguida,

as composições foram compactadas por prensagem uniaxial e sinterizadas convencionalmente em forno de alta temperatura, dando origem às amostras a serem caracterizadas.

### 3.2.1 Moagem em moinho de bolas

A moagem dos pós-constituintes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) foi realizada, separadamente, em moinho de bolas (MARCONI, modelo MA-500) regulado para atuar com velocidade de 200rpm. Além da velocidade crítica de rotação, existem outros parâmetros que influenciam na moagem com relação à quantidade e qualidade do pó obtido, sendo eles: tempo de moagem, poder de moagem (relação de massa das esferas e a massa de material processado), meios de moagem (o material das esferas e do frasco), diâmetro das esferas e volume da mistura (material + esferas) (SURYANARAYANA, 2001).

Os pós foram colocados dentro de um jarro de aço inox contendo 31 bolas de alumina, sendo este número de bolas calculado através dos estudos de RIBEIRO e ABRANTES (2001). Esta etapa de moagem se deu em duas etapas. Primeiro, foi moída a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) durante o intervalo de 24 horas. Em seguida, foi moída a titânia ( $\text{TiO}_2$ ) durante o mesmo intervalo de tempo. A Figura 18 apresenta imagens do moinho e jarro utilizados nesta etapa de processamento, que pertencem ao Laboratório de Cerâmicas Especiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE.

Figura 18 - Moinho de bolas de alumina



(a) Jarra de aço inoxidável do moinho de bolas, com bolas de alumina

(b) Moinho de bola

Fonte: A Autora, 2014

### **3.2.2 Conformação da cerâmica – compactação uniaxial**

A conformação das amostras (AlTiCe e AlTiY) para produzir os corpos de prova desta pesquisa foi realizada por prensagem uniaxial, numa prensa hidráulica manual (SCHIWING SIWA, modelo ART6500089), pertencente ao Laboratório de Cerâmicas Especiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, com molde metálico de aço tipo AISI D6 (HRC 58).

No processo de prensagem foi aplicada uma carga uniaxial total de 12 ton/cm<sup>2</sup> por um período de 5 minutos para a estabilização das cargas, utilizando um molde de 15 mm de diâmetro para a obtenção das pastilhas dos compósitos cerâmicos.

### **3.2.3 Tratamento térmico dos compósitos cerâmico**

Após a compactação por prensagem uniaxial, os discos compactados foram submetidos ao processo de sinterização a uma temperatura de 1350 °C por 24 horas, no forno tipo mufla de alta temperatura modelo Jung 0614, localizado no Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE. A sinterização foi realizada em atmosfera ambiente em cadinhos de alumina de alta pureza.

As amostras foram sinterizadas utilizando um ciclo térmico com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir o patamar de 1350 °C, que teve duração de 24 horas. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente dentro do forno, sem ventilação forçada.

## **3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS**

### **3.3.1 Caracterização dos pós**

Os pós-constituintes foram inicialmente caracterizados por ensaios de difração de raios-X (DRX) e Análise de Tamanho de partículas (ATP).

#### **3.3.1.1 Análise por difração de raio-X (DRX)**

A identificação da estrutura cristalina e transformações de fase dos pós foi analisada por difração de raios-X, realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – Cetene em

difratômetro de raios-X (Bruker, modelo D8 Advanced Davinci), como mostrado na Figura 19, utilizando os parâmetros indicados na Tabela 11.

Figura 19 - Difratômetro de raios-X (Bruker, modelo D8 Advanced Davinci)



Fonte: CETENE

Tabela 11 - Parâmetros de varredura das amostras

PARÂMETRO	VALOR
ConFiguração	$\theta$ -2 $\theta$
Radiação	CuK $\alpha$
K-Alpha1 [Å]	1,5406
Energia no tubo	40 mA, 40 kV
Faixa angular ( $^{\circ}2\theta$ )	10 $^{\circ}$ a 80 $^{\circ}$ / 10 $^{\circ}$ a 90 $^{\circ}$ / 10 $^{\circ}$ a 100 $^{\circ}$
Tempo de varredura	18,733 min

Fonte: A Autora, 2020.

Inicialmente, foram identificados, isoladamente, os picos de cada óxido utilizado nas composições dos compósitos desenvolvidos, para em etapas futuras ser possível fazer a comparação dos compósitos com os óxidos constituintes. A indexação dos picos dos óxidos constituintes foi realizada através do JCPDS-ICCD (2017), banco de dados de difração de raiosX.

### 3.3.1.2 Análise de tamanho de partícula (ATP)

A distribuição de tamanho de partículas foi realizada através de análise granulométrica dos pós constituintes a fim de avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho dos grãos dos pós cerâmicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>) antes e após 24 horas de moagem. Estes ensaios foram realizados no Cetene, por análise via úmida em fluxo em equipamento da Microtrac, modelo S3500.

Foi utilizada amostras com massa de aproximadamente 5 g. A partir das curvas de distribuição granulométrica, foi obtido o parâmetro D<sub>50</sub> que está relacionado à mediana da distribuição, que corresponde ao diâmetro médio de partícula (D<sub>m</sub>).

### 3.3.2 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

#### 3.3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Análises de DRX foram feitas no Cetene com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , para identificação dos materiais e determinação das fases presentes. Desta vez, o ensaio de DRX foi realizado com o intuito de identificar as fases presentes e a composição química das 12 amostras sinterizadas. O equipamento e os parâmetros foram os mesmos descritos no item 3.3.1.1.

#### 3.3.2.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dissipada de raios-X (EDS)

A análise microestrutural dos compósitos cerâmicos sinterizados foram realizados por microscopia eletrônica de varredura – MEV. As imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura capaz de captar elétrons retroespalhados da HITACHI, modelo TM3000, no Cetene. Como as cerâmicas não são condutores, os compósitos cerâmicos desenvolvidos foram inicialmente cobertos com uma fina camada de grafite em unidade de recobrimento de carbono (Cressington, modelo 108carbon/A) do Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas da UFPE, para então ser analisada sua microestrutura.

Com equipamento acoplado ao MEV, foi possível realizar o ensaio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e detectar a composição química dos elementos que compõem os compósitos desenvolvidos.

#### 3.3.2.3 Microscopia óptica

Para a realização da análise de microscopia óptica, os compósitos sinterizados na forma de pastilhas foram lixadas no Laboratório de Metalografia da UFPE, em lixadeira elétrica rotativa (Arotec, modelo Aropol 2V) com lixas de carbetto de silício de 220, 320, 400, 600, 1200 e 1500 meshes, sucessivamente, obtendo-se pastilhas com aparência brilhosa.

Através dessa análise, é possível verificar detalhes da superfície da amostra em estudo, como possíveis defeitos ou imperfeições e analisar a superfície antes e após imersão em petróleo cru e assim avaliar os resultados. Esse experimento foi realizado empregando-se um microscópio óptico Olympus BX 51, pertencente a UFPE, com ampliação de 50, 100 e 200 vezes.

### 3.3.2.4 Densidade

As densidades dos compósitos cerâmicos sinterizados foram calculadas segundo o método de imersão de Arquimedes em água destilada, onde um corpo submerso num líquido recebe um empuxo igual ao peso do líquido deslocado.

Este método baseia-se na razão entre a massa da amostra seca, em estufa, e a diferença entre a massa da amostra úmida (amostra saturada em água) e amostra submersa em água destilada. A determinação da densidade absoluta foi calculada pela aplicação da Equação 3.

$$\rho_c = \frac{M_{seca}}{M_{úmida} - M_{submersa}} \rho_{água}, \quad (3)$$

Onde  $\rho_c$  é a densidade da cerâmica na temperatura ambiente e  $\rho_{água}$  é a densidade da água destilada na temperatura ambiente.

Para a realização dessa análise, foi utilizado uma balança analítica Marconi AS 500C com precisão de quatro casas decimais. A temperatura ambiente foi controlada em 22 °C (DOMINGUES,2014). Para a medição da  $M_{seca}$ , as amostras foram secas em estufa mantida a 200 °C, por dois dias. A  $M_{úmida}$  foi medida após a amostra ser sido imersa a meia altura por 4 horas e submersa por 1 dia, para o ar ser totalmente retirado, e secada em papel para retirar o excesso. A  $M_{submersa}$  foi realizada com a amostra 100 % submersa em água destilada com uma adaptação da balança. Para fazer a análise da porosidade foi utilizada o método “b” da norma E2109. A densidade da água destilada a 20°C é de 0,99803 g/cm<sup>3</sup>

### 3.3.2.5 Microdureza dos compósitos

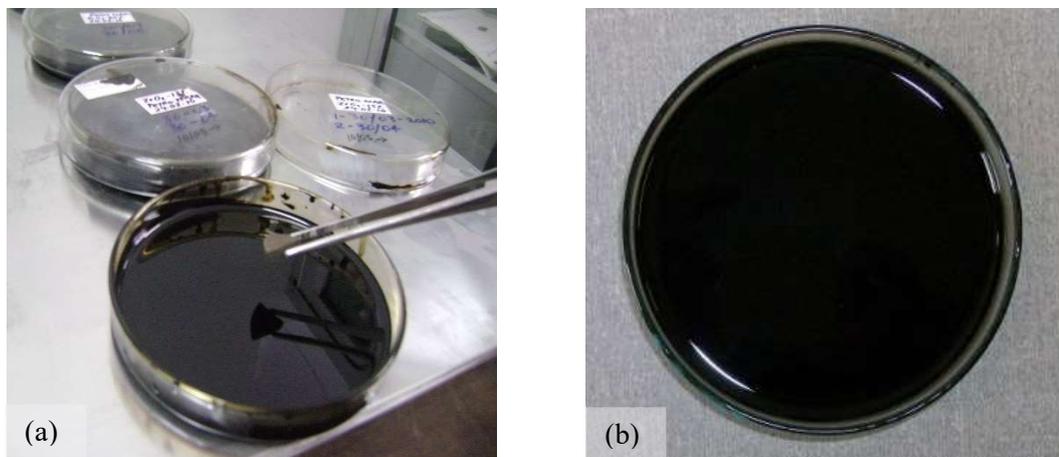
As pastilhas sinterizadas e lixadas foram submetidas ao ensaio de microdureza vickers para ser analisado o comportamento mecânico desses compósitos cerâmicos. As medições foram feitas utilizando o microdurômetro com penetrador modelo HVS-5 nº 0021, do Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE, com aplicação de uma carga de 3 kgf por um período de 15 segundos e identificação das impressões por lente de aumento de 40x no microscópio ótico acoplada ao equipamento. Os testes de microdureza Vickers foram feitas nos doze (12) tipos de amostras sinterizados a 1350 °C por 24 horas. Foram realizadas 09 indentações por toda a superfície da amostra, descartadas as 02 mais discrepantes, e com as 07 restantes foi feita uma média simples para obter a microdureza média dos compósitos cerâmicos calculada pelo equipamento. Todo o ensaio de dureza foi realizado no Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE.

Por se tratar de um equipamento digital, o operador identifica e mede as diagonais geradas na indentação através do microscópio acoplado, enquanto o equipamento fornece o valor da microdureza Vickers.

### 3.4 ESTABILIDADE EM AMBIENTE DE PETRÓLEO CRU

A etapa de análise da estabilidade dos compósitos cerâmicos em petróleo cru iniciou-se com a imersão dos compósitos em amostras de petróleo cru extraídos no mar e na terra oriundos de poços sergipanos, caracterizados. O petróleo foi colocado em recipientes de vidro, placa de petri, e, em seguida, as amostras foram adicionadas ao sistema de modo que ficasse totalmente imersa como mostra a Figura 20. Os recipientes foram fechados e identificados com etiquetas conforme o tipo de petróleo, a proporção de titânia e dos óxidos de terra rara (data de imersão-22/06/2017) e armazenadas em armários fechados no Laboratório de Cerâmicas Especiais na UFPE, evitando a reação dos gases tóxicos na atmosfera.

Figura 20 - Sistema placa de petri com a amostra totalmente imersa em petróleo.



Fonte: A Autora, 2020.

- (a) Amostra sendo imersa no petróleo cru e armazenagem com a identificação.
- (b) Sistema (placa de petri com a amostra totalmente imersa em petróleo).

Os petróleos brutos utilizados nesta pesquisa foram gentilmente cedidos para fins de pesquisa pela Petrobrás. A Tabela 12 apresenta as características das amostras de petróleo cru, de poços sergipanos de terra e mar, materiais cedidos para pesquisas no Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE.

Tabela 12 - Caracterização do petróleo terra e mar. (RNEST - Refinaria Abreu e Lima/PE)

AMOSTRA	ENSAIO	RES NUM	UNIDADE
<b>Amostra MAR</b> – Amostra de petróleo cru extraído de poços de mar do Estado de Sergipe	VISC. CIN. 50 GC	10,97	mm <sup>2</sup> /s
	ENXOFRE TOTAL	2251	mg/kg
	NÚMERO ACIDEZ TOTAL	0,05	mg KOH/g
	ÁGUA E SEDIMENTOS	0,60	% volume
	SAL COMO NAACL	83,50	mg/kg
	DENS. 20/4 GC	0,8557	-
	° API	33,15	-
<b>Amostra TERRA</b> – Amostra de petróleo cru extraído de poços de terra do Estado de Sergipe	VISC. CIN. 50 GC	364,90	mm <sup>2</sup> /s
	ENXOFRE TOTAL	4368	mg/kg
	NÚMERO ACIDEZ TOTAL	0,09	mg KOH/g
	ÁGUA E SEDIMENTOS	0,05	% volume
	SAL COMO NAACL	37,80	mg/kg
	DENS. 20/4 GC	0,9237	-
	° API	21,09	-

Fonte: Araújo, 2015 [adaptado]

A classificação dos óleos está relacionada à densidade apresentada pelos óleos e ao teor de enxofre e com base na classificação do “American Petroleum Institute” – API, o petróleo cru de origem de mar analisado e mostrado na Tabela 12 é considerado um óleo leve (grau API 33,15) – de maior valor comercial, capaz de gerar maior quantidade de derivados nobres como a gasolina, o diesel e o GLP. Já o petróleo cru de origem de terra apresenta um grau API 21,09 e é considerado um óleo pesado - de menor valor comercial. (CONSTANTINO, 2017).

Outra análise importante a ser feita no petróleo utilizado é verificar o índice que mede a acidez naftênica do petróleo, através da análise do número de acidez total, pois os ácidos naftênicos podem provocar corrosão em tubulações e em equipamentos da indústria petrolífera. Este índice é considerado alto quando o valor presente no petróleo é superior a 0,5 mg KOH/g. As amostras analisadas, apesar de apresentarem baixos valores de acidez naftênica, apresentam elevado teor de enxofre total, índice também nocivo às agressões por corrosão, uma vez que a Portaria ANP nº 42 específica que teor de enxofre ideal é algo entre 500 – 1800 mg/kg (ARAÚJO, 2015).

As amostras permaneceram imersas por um período de 365 dias, as quais foram retiradas, a cada 60 dias, para análise da superfície por microscopia óptica e avaliação do efeito corrosivo do petróleo cru na superfície das cerâmicas. No final do período de 365 dias, foram

ser estudadas as propriedades mecânicas e estruturais desses compósitos por MHV, DRX, MEV, MO. Logo, em seguida, os resultados foram comparados com resultados antes da imersão no petróleo e verificar assim a estabilidade dos compósitos em condições agressivas.

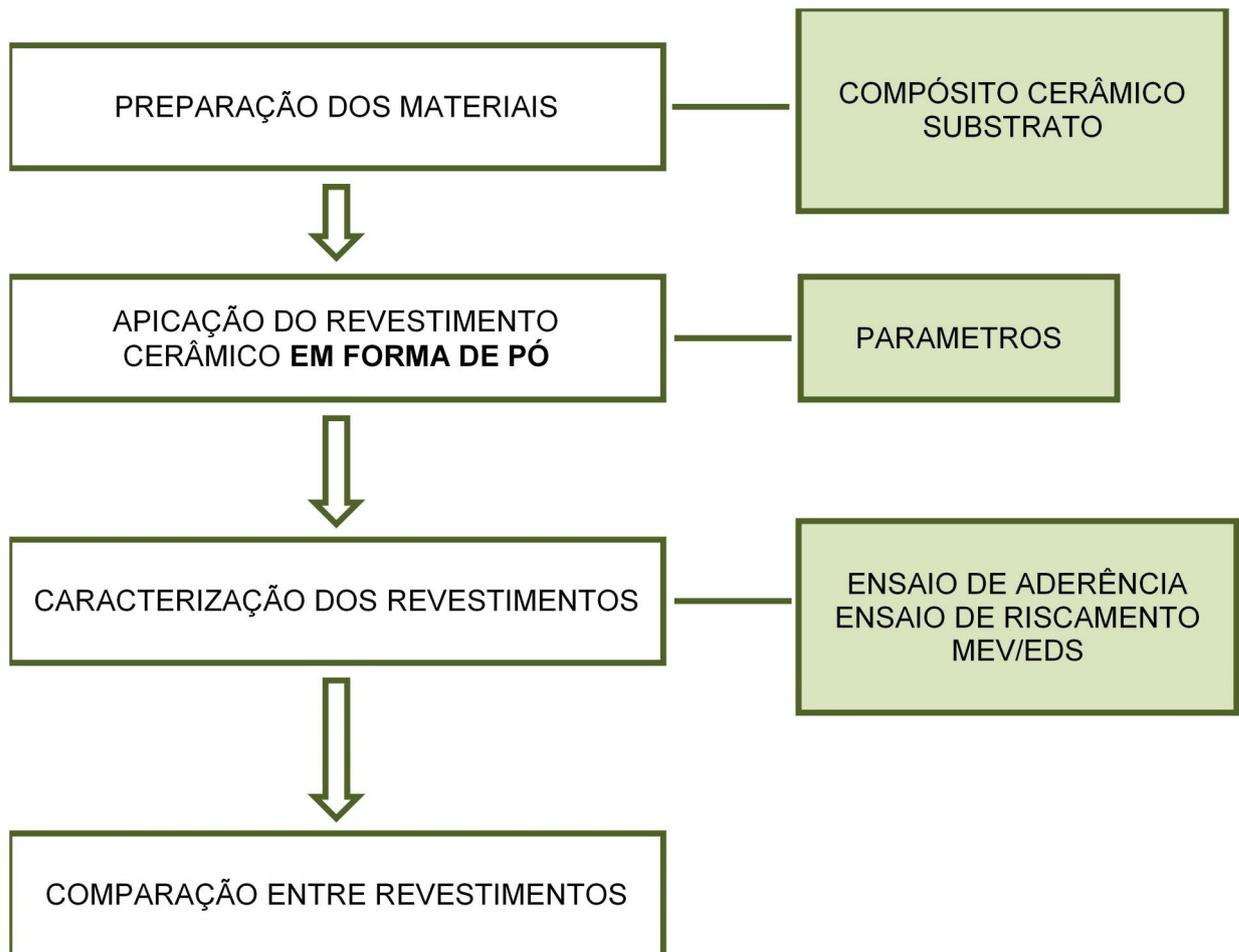
### 3.5 REVESTIMENTO

Após a completa caracterização das cerâmicas quanto as suas propriedades estruturais, microestruturais, mecânicas e a estabilidade físico-química em ambiente de petróleo cru, foram escolhidas, dentre todas, duas amostras, sendo uma amostra de cada grupo com os melhores resultados para prosseguir para a segunda etapa desta pesquisa: fabricação dos revestimentos cerâmicos por aspersão térmica.

O processo de revestimento cerâmico foi realizado através da colaboração com prof<sup>o</sup> Dr. Ramon Paredes, da Universidade Federal do Paraná, no LABATS – Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagem Especiais – UFPR. O Labats/UFPR possui vários tipos de equipamentos de aspersão térmica, e lá foi realizado as etapas de pré-aspersão (preparação do compósito cerâmico e do substrato) e pós-aspersão (ensaio de riscamento, de aderência, microscopia confocal). Por não possuir os equipamentos do processo de aspersão térmica à plasma no LABATS, os processos de aspersão térmica tanto HVOF quanto à plasma foram realizados em uma empresa parceira, a Revesteel Metalização, empresa de revestimento em São José dos Pinhais – PR.

A 2<sup>a</sup> fase descreve as etapas de aplicação dos revestimentos cerâmicos nas chapas metálicas cedidas pela Petrobrás por meio da técnica de aspersão térmica e estudo das propriedades, características e qualidade dos revestimentos, como ilustrada no fluxograma da Figura 21.

Figura 21 - Fluxograma do procedimento experimental da 2ª etapa



Fonte: A Autora, 2020

### 3.5.1 Preparação dos materiais

#### 3.5.1.1 Preparação dos compósitos cerâmicos

Entre os compósitos cerâmicos desenvolvidos e estudados, os materiais que obtiveram melhores resultados, como também os possíveis de comparação em relação a outros revestimentos desenvolvidos pelo Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE, foram então escolhidos apenas 2 dos 12 compósitos cerâmicos desenvolvidos nesta pesquisa para a realizar o processo de aspersão térmica, sendo eles: Al10Ti7Ce - 83% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% de TiO<sub>2</sub>, 7% de CeO<sub>2</sub> e Al10Ti7Y - 83% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% de TiO<sub>2</sub>, 7% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A alumina utilizada no processo de aspersão foi a alumina calcinada A-1 fabricada pela Alcoa, a titânia da Sigma-Aldrich, óxido de cério da NEON e óxido de Ítrio da Sigma-Aldrich. A composição das misturas está apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - Composição dos pós para aspersão

Composição	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total em %
Al10Ti7Ce	83 %	10 %	7 %	0 %	100 %
Al10Ti7Y	83 %	10 %	0 %	7 %	100 %

Fonte: A Autora, 2020.

A granulometria dos pós deve está na faixa entre 40 e 100  $\mu\text{m}$  para evitar o entupimento do bico da aspersão (PAREDES, 2012). Como foi realizada a análise do tamanho de partículas da alumina, pois é o material que tem a maior porcentagem em peso (83 %) e verificado que o  $D_{50} = 54,16 \mu\text{m}$ , ou seja, a granulometria está dentro da faixa recomendada, não foi necessário realizar o processo de moagem antes da homogeneização.

Os pós foram pesados separadamente nas proporções descritas na Tabela 13 na balança de precisão 0,01 g (Figura 22(a)) BG2000 da GEHAKA, para formar 400 g de cada compósito cerâmico. E para finalizar o processo de preparação dos compósitos cerâmicos, os pós constituintes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram homogeneizados em misturador mecânico em “Y”, acionado pelo torno mecânico por 1 hora (Figura 22), sendo todos os processos realizados no LABATS na UFPR.

Figura 22 - Equipamentos utilizados na preparação dos compósitos cerâmicos



(a) Balança de precisão de 0,01g



(b) Misturador em Y usado para homogeneizar os compósitos cerâmicos

Fonte: A Autora, 2020.

O material utilizado na camada de ligação foi do tipo MCrAlY (M = Ni, Co ou NiCo), especificamente a superliga de níquel Ni-343 (Ni; 22% de Cr; 10% de Al e 1% de Y), do fabricante Praxair.

No mesmo dia da aplicação dos revestimentos e horas antes da aspersão térmica, os pós cerâmicos foram secados em forno elétrico a 280 °C durante 1 hora, com o objetivo de desumidificar, pois garante a evaporação total da água neste período de tempo.

### 3.5.1.2 Preparação dos substratos

O material utilizado como o substrato do processo de aspersão térmica foram chapas de aço ASTM A516 grau 60 de fabricação nacional, classificado pela norma ASTM (1987) de acordo com suas propriedades mecânicas, apresentando boa resistência mecânica, resistência à corrosão atmosférica, resistência ao choque e a fadiga e boa maleabilidade. Essas chapas foram gentilmente cedidas pela Petrobrás, e trata-se de parte de chapas utilizadas na fabricação dos tanques de armazenamento e tubulação de transporte de petróleo cru utilizados na refinaria da Petrobrás. As propriedades e composições deste material foram detalhados por SILVA, 2014.

As chapas de teste utilizadas para caracterização microestrutural foram preparadas nas dimensões 100x100x5 mm, que já foram cortadas de Recife para a UFPR. Para a realização do ensaio de aderência, conforme a norma ASTM C633, foram preparadas amostras em forma de tarugos de aço 1020 com dimensões de 2,54 mm de diâmetro com 30 mm de comprimento, os tarugos foram preparados na oficina de mecânica do IFPE.

Os substratos (chapas e tarugos) tiveram as suas amostras preparadas tanto quanto a limpeza quanto a rugosidade pelo processo de jateamento abrasivo com óxido de alumínio reciclado, ou seja, com alumina já utilizada anteriormente, mas com a granulometria (20 mesh) boa o suficiente para dar o acabamento necessário dos substratos. Foi utilizado um equipamento de jateamento da marca CMV, do Labats na UFPR, em que uma mangueira transporta os grãos de alumina com uma pressão de 60 psi empregando ar comprimido.

O bico de saída dos grãos fez ângulo de incidência de 90° em relação à superfície do substrato e aproximadamente 120 mm de distância e para obtenção do acabamento superficial desejado foram efetuadas 8 passagens do jato pelo substrato. A Figura 23 (a e b) mostram as superfícies das amostras antes e após jateamento, respectivamente, e a Figura 23 (c) apresenta o posicionamento do bico em relação ao substrato.

Figura 23 - Preparação dos substratos por jateamento abrasivo



FONTE: AUTORA, 2020

Em seguida, foram feitas as medições de rugosidade em rugosímetro portátil digital Mitutoyo SJ – 201, para verificar se a rugosidade da superfície se encontram dentro do intervalo estabelecido, que deve ficar entre 60 e 80  $\mu\text{m}$ , valor recomendado para as deposições por aspersão térmica (PAREDES, 2012).

### 3.5.2 Aplicação do revestimento

Como mencionada anteriormente as deposições dos revestimentos cerâmicos foram realizadas em parceria com a empresa Revesteel Metalização situada na cidade Pinhais no estado do Paraná. A aspersão térmica foi executada conforme metodologia utilizada no Labats da UFPR, descrito e detalhado nos trabalhos de doutorado e mestrado de ARAÚJO, 2015, SUCHARSKI, 2012, respectivamente.

O revestimento foi realizado com aplicação de uma camada de ligação (*bond coat*) de um material metálico e em cima desta um revestimento cerâmico (*top coat*) do compósito desenvolvido nesta pesquisa. A aplicação da camada de ligação – superliga de níquel NI343 (NiCrAlY) – foi realizada pelo processo de aspersão térmica de alta velocidade (HVOF – High

Velocity Oxi-Fuel). Em contrapartida, a deposição dos compósitos cerâmicos desenvolvidos (AL10Ti7Ce e Al10Ti7Y) foi feita pelo processo de aspersão térmica plasma (APS – Atmospheric Plasma Spray).

Para cada composição (AL10Ti7Ce e Al10Ti7Y), foi realizada a aspersão em duas condições de pré-aquecimento do substrato, sendo elas: 150 °C e 250 °C, (Tabela 14). Nesta pesquisa não foi realizado o revestimento sem pré-aquecimento do substrato e sem a camada de ligação (*bond coat*), pois na literatura os revestimentos cerâmicos aspergidos sem pré-aquecimento do substrato e sem o *bond coat* não obtiveram bons resultados, caracterizando a necessidade de pré-aquecimento como também do *bond coat* em revestimentos de materiais que sejam cerâmicas avançadas (ARAÚJO,2015; SOUSA,2018).

Tabela 14 - Planejamento para deposição

<b>Amostra</b>	<b>Bond coat</b>	<b>Liga</b>	<b>Pré-aquecimento</b>
<b>Ce1</b>	NiCrAlY	A10Ti7Ce	150°
<b>Ce2</b>	NiCrAlY	A10Ti7Ce	250°
<b>Y1</b>	NiCrAlY	A10Ti7Y	150°
<b>Y2</b>	NiCrAlY	A10Ti7Y	250°

Fonte: A Autora, 2020.

O equipamento utilizado para a aplicação do *bond coat*, a superliga de níquel Ni-343, por HVOF, foi da marca Sulzer Metco com a pistola Diamond Jet GUN. Os parâmetros fixados para estas deposições estão descritos na Tabela 15 e foram definidos a partir dos valores recomendados pelo fabricante. As Figuras 24 e 25 mostram o equipamento, a superliga e a pistola utilizadas, e os corpos de prova.

Tabela 15 - Parâmetros do HVOF para deposição do *Bond coat* Ni-343

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Tipo de pistola</b>	DJ GUN
<b>Pressão de Oxigênio (bar)</b>	10,3
<b>Fluxo de Oxigênio (FMR)</b>	24
<b>Pressão de Propileno (bar)</b>	6,2
<b>Fluxo de Propileno (FMR)</b>	40
<b>Pressão de ar (bar)</b>	7,2
<b>Vazão de ar (FMR)</b>	50
<b>Distância de aspersão (mm)</b>	200
<b>Taxa de deposição (g/min)</b>	40
<b>Alimentador de pó</b>	5MPE-HP DJ series

Fonte: A Autora, 2020.

Figura 24 - Equipamento utilizado para a deposição por HVOF pertencente a Revesteel Metalização



(a) Sulzer Metco modelo Diamond Jet Gun



(b) Equipamento com a super liga de níquel Ni-343



(c) Tipo de pistola usada – DJ Gun

Fonte: A Autora, 2020.

Figura 25 - Processo de aspersão pro HVOF



(a) Corpos de provas antes da aspersão da camada *bond coat* NiCrAlY



(b) Processo de aspersão



(c) Corpos de provas aspergidos

Fonte: A Autora, 2020.

O equipamento utilizado para a aplicação dos revestimentos cerâmicos (*top coat*) por APS foi da marca Sulzer Metco com a pistola 9 MB. Os parâmetros utilizados neste processo estão descritos na Tabela 16 e foram definidos a partir dos valores recomendados pelo fabricante para deposição da liga comercial de óxido de alumínio. Já as Figuras 26 e 27 mostram o equipamento, pistola como também os corpos de prova.

Tabela 16 - Parâmetros do APS para deposição dos compósitos cerâmicos (Al10Ti7Ce e Al10Ti7Y)

Parâmetro	Valor
Gás de plasma	Ar
Tipo de pistola	9 MB
Bico	732 A
Porta de pó (Powder Port)	#2
Pressão de gás primário (bar)	5,2
Pressão de gás secundário (bar)	3,5
Fluxo primário (ft <sup>3</sup> /h)	96
Fluxo secundário (ft <sup>3</sup> /h)	25
Corrente (A)	502
Tensão (V)	76
Distância de aspersão (mm)	125
Taxa de deposição (g/min)	38
Pressão da gás de arraste (bar)	10,3
Fluxo de gás de arraste (ft <sup>3</sup> /h)	13,5

Fonte: A Autora, 2020.

Figura 26 - Equipamento utilizado para a deposição por APS pertencente a Revesteel Metalização



(a) Sulzer Metco modelo 9MB plasma Spray Gun

(b) Equipamento medidor de alguns parâmetros

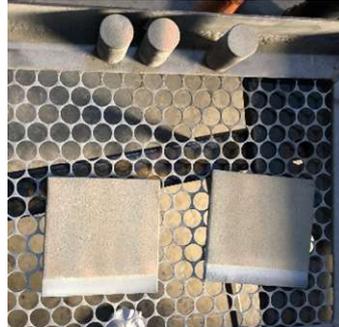
(c) Alimentador do compósito cerâmico

Fonte: A Autora, 2020.

Figura 27 - Processo de aspersão pro APS



(a) Processo de aspersão



(b) Corpos de provas aspergidos

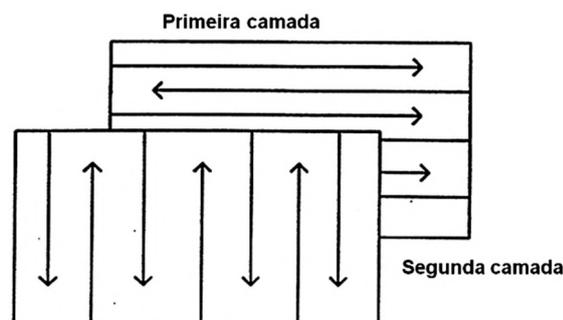


(c) Corpos de provas aspergidos

Fonte: A Autora, 2020.

O revestimento por aspersão térmica foi feito através de uma operação manual e para atingir a espessura desejada (aproximadamente  $250 \mu\text{m}$ ), foi necessária realizar as deposições em passes e o número de passes está diretamente relacionada a espessura da camada de ligação e da camada de revestimento cerâmico desejada (aproximadamente  $550 \mu\text{m}$ ). Os passes seguiram um processo já disseminado na área de revestimento, ou seja, os passes são compostos por direções alternadas, se a primeira camada ou passe for na horizontal e segunda tem que ser na vertical, e assim por diante para conseguir que o material depositado abranja toda a área, como mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Movimentos e camadas que constituem um passe de aspersão térmica (Petrobrás N-2568)



Fonte: Araújo, 2015.

Para este revestimento foram necessários 10 passes, sendo 4 para o *bond coat* e 6 para o *top coat*, e a espessura do revestimento ficou entre 650 e 810  $\mu\text{m}$ .

### 3.5.3 Caracterização dos revestimentos

Para a caracterização dos revestimentos com o objetivo de verificar as características microestruturais, foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar morfologia da estrutura dos revestimentos, e a espectrometria de energia dispersiva (EDS) para identificar a distribuição dos elementos nos revestimentos. Para se avaliar as propriedades mecânicas foram feitos os ensaios de aderência, riscamento e a microscopia confocal para analisar os riscos.

#### 3.5.3.1 Caracterização microestrutural

As análises de microestrutura foram feitas por microscopia ótica, MEV e EDS e para a realização dos ensaios, foi necessária a preparação metalográfica dos revestimentos depositados. A preparação metalográfica das amostras seguiu as recomendações da norma E1920 e as amostras foram cortadas numa cortadeira da marca Fortel modelo CFIII, embutidas na embutidora Arotec- PRE 30MI e lixadas na politriz, todas localizada no Labats da UFPR.

#### 3.5.3.2 Ensaio de aderência

O ensaio de aderência foi realizado utilizando a metodologia descrita na norma ASTM C-633 e utilizando a máquina de tração localizada no Labats da UFPR. O objetivo deste ensaio foi estudar a influência da camada de ligação (*bond coat*), nas condições do substrato com pré-aquecimento de 150 °C e 250 °C.

Para a realização deste ensaio, as superfícies do revestimento devem estar limpas e livre de impurezas, então foi necessária lavá-los em ultrassom com etanol. Após a limpeza, as amostras revestidas foram coladas (aplicação do adesivo) ao corpo de prova sem revestimento (contraprova) com a cola Araldite Profissional 24H e para a completa secagem, o processo de cura em temperatura ambiente durou 24 horas. O processo de colagem das amostras revestidas com as não revestidas foi realizado utilizando um gabarito onde foi possível posicionar 4 pares de corpos de prova que foram submetidos a uma pressão por meio de um parafuso que pressiona uma mola por 24h, garantindo assim a pressão de contato durante a cura da cola (Figura 29 (a)).

Para aumentar a segurança do dispositivo, os corpos de prova foram presos com arame. A Figura 29 (b) mostra dispositivo utilizado.

Figura 29 - Dispositivo utilizado no processo de colagem



a) Amostras presas no dispositivo

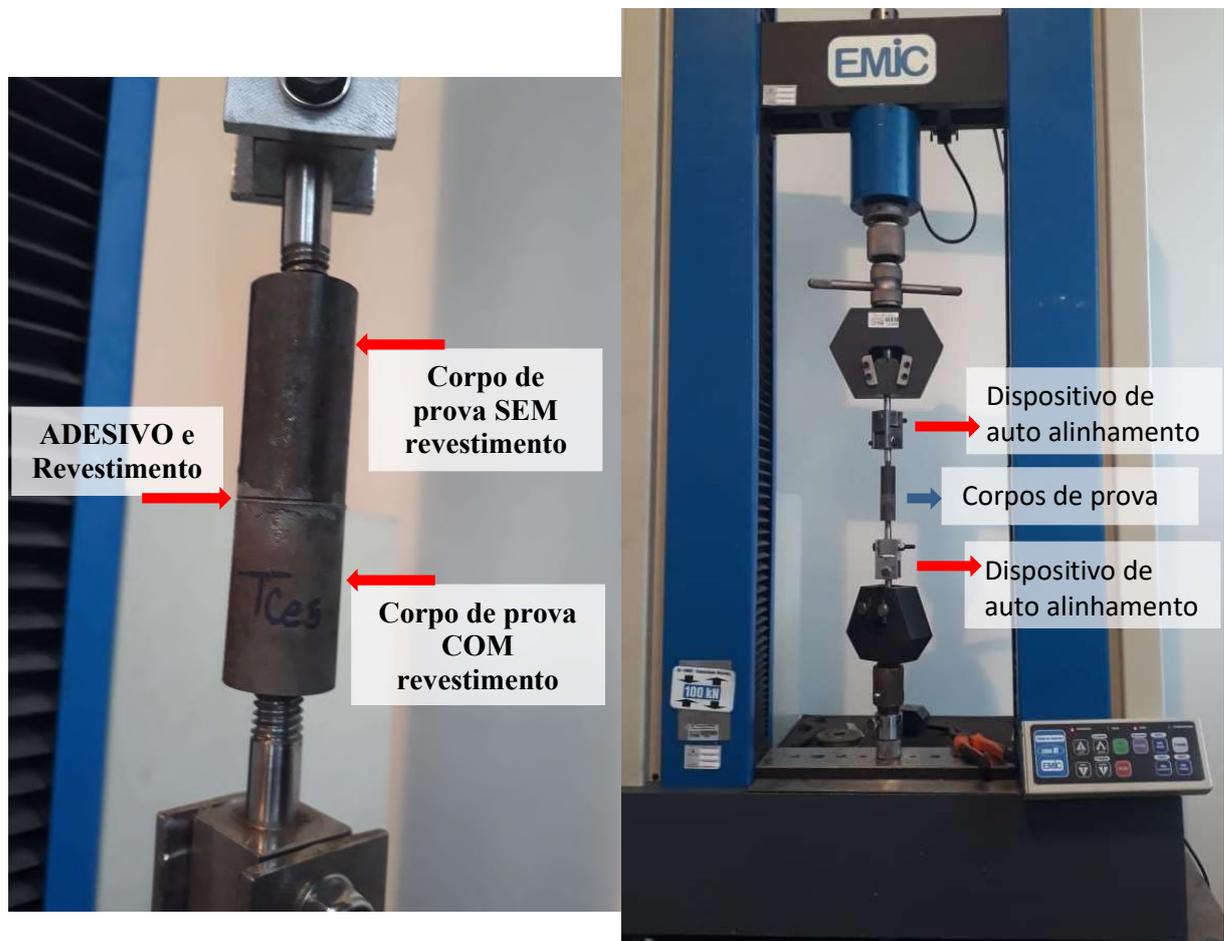


b) Amostras acomodadas no dispositivo de colagem durante o tempo de cura do adesivo

Fonte: A Autora, 2020.

Após a cura total, os corpos de provas foram ensaiados na máquina tração mostrada na Figura 30 para identificar o tipo de falha e verificar a aderência do revestimento no substrato.

Figura 30 - Ensaio de aderência de acordo com a norma ASTM C-633



(a) Corpo de prova acoplado na máquina de tração

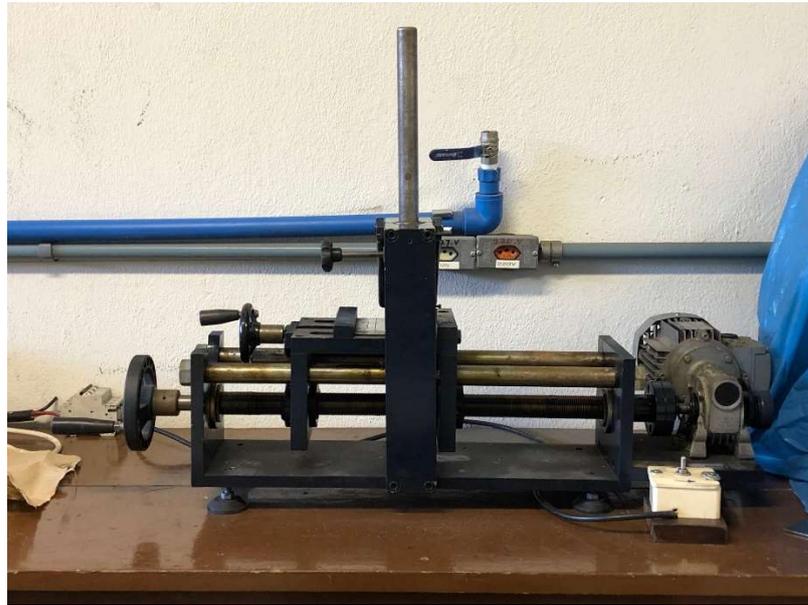
(b) Máquina de tração

Fonte: A Autora, 2020.

### 3.5.3.3 Ensaio de riscamento

O ensaio de riscamento foi realizado no Labats-UFPR e utilizou-se na ponta da haste 3 tipos de indentador (Figura 31(b)): piramidal de base quadrada de diamante (indentador Vickers), esférico de tungstênio de diâmetro 1/8" e outro esférico de tungstênio de diâmetro 1,6 mm, e velocidade constante de 120mm/min, seguindo a metodologia desenvolvida e aplicada no Labats. O equipamento utilizado pertence ao Labats-UFPR, fruto de uma dissertação de mestrado do próprio laboratório, mostrado da Figura 31.

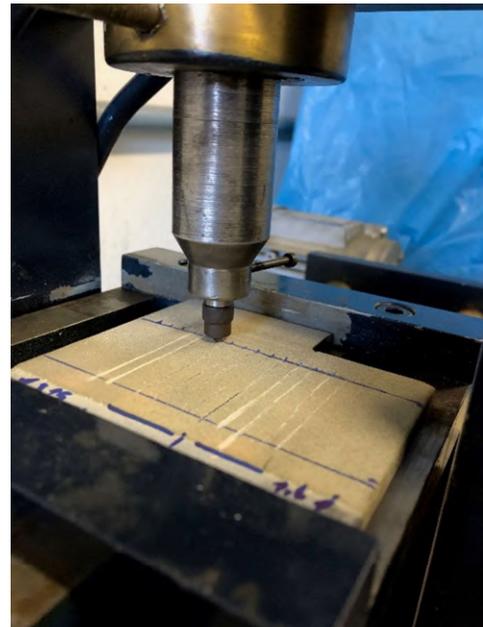
Figura 31 - Ensaio de riscamento



(a) Equipamento do ensaio de riscamento



(b) Indentadores utilizados



(c) O riscamento

Fonte: A Autora, 2020.

No teste de riscamento, foram feitos riscos nos 4 tipos de revestimentos e em cada tipo de revestimento foram realizados 5 riscos com o indentador de tungstênio de 160 mm de diâmetro (carga aplicada: 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 e 5,5 kg), 5 riscos com indentador de 1/8" de diâmetro (carga aplicada: 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 e 8,5 kg), e 2 riscos com o indentador Vickers (carga aplicada: 1,5; 3,5 kg). A Tabela 17 apresenta os parâmetros do ensaio de riscamento.

Tabela 17 - Parâmetros do ensaio de riscamento

<b>Carga (kg)</b>	<b>Comprimento do risco (mm)</b>	<b>Velocidade do risco (mm/min)</b>	<b>Diâmetro do indentador</b>
1,5	50	120	1/8"
2,5	50	120	1/8"
3,5	50	120	1/8"
4,5	50	120	1/8"
1,5	50	120	1,6 mm
2,5	50	120	1,6 mm
3,5	50	120	1,6 mm
4,5	50	120	1,6 mm
1,5	50	120	Indentador Vickers
3,5	50	120	Indentador Vickers

Fonte: A Autora, 2020.

A caracterização das trilhas foi realizada no Labats na UFPR por microscópio confocal modelo Lext OLS400 3D Laser, Fabricante Olympus. A análise dos riscos foi executada analogamente ao método relatado na literatura, (ARAÚJO, 2015), ou seja, os riscos foram analisados em três regiões, no início, no meio e no fim das trilhas e as medições foram realizadas em uma seção transversal da trilha, para calcular a área da impressão gerada pelo indentador, como também a largura e a penetração do risco. Em cada ponto de análise foram realizadas 3 medições e os resultados serão apresentados em função da média e desvio padrão destas medições.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CONSTITUINTES

#### 4.1.1 Difração de raios - X (DRX)

A primeira etapa desta pesquisa iniciou-se com a caracterização dos pós cerâmicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{CeO}_2$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), utilizados na formação dos compósitos cerâmicos, por análise de difração de raios - X. Os difratogramas das matérias-primas estão apresentados na Figura 32 (a), (b), (c) e (d). Com os difratogramas é possível identificar a estrutura cristalina em comparação com o padrão JCPDS-ICDD, para cada uma das matérias-primas utilizadas na formação dos compósitos desenvolvidos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Figura 32 - Difratograma dos pós cerâmicos (a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) $\text{TiO}_2$ , c) $\text{CeO}_2$ , d) $\text{Y}_2\text{O}_3$	
(a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-ICDD nº 46-1212)	(b) $\text{TiO}_2$ (JCPDS-ICCD nº 21-1276)
(c) $\text{CeO}_2$ (JCPDS-ICCD nº 81-0792)	(d) $\text{Y}_2\text{O}_3$ (JPDS-ICDD nº 86-1326)

Fonte: A Autora, 2020.

A Figura 32 (a) apresenta o difratograma da alumina, tendo seus picos característicos indexados como  $\alpha$ -alumina, conforme a literatura padrão JCPDS-ICDD n° 46-1212. A Figura 32 (b) apresenta o difratograma da titânia utilizada na fase rutilo e os picos indexados de acordo com a literatura padrão JCPDS- ICDD n° 21-1276.

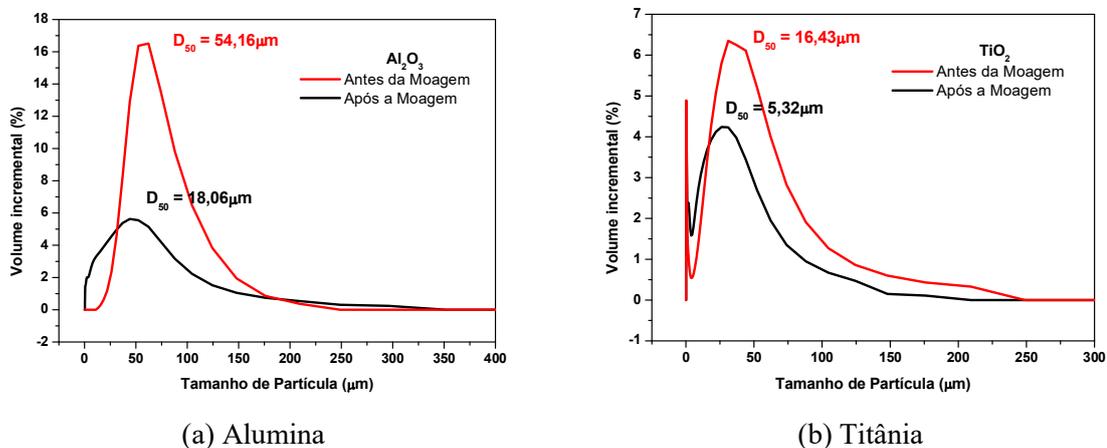
Pode-se observar por meio dos difratogramas apresentados na Figura 32 (c) os picos característicos do óxido de cério, com estrutura cúbica, de acordo com o padrão JCPDS- ICDD n° 81-0792. A Figura 32 (d), apresenta o difratograma referente a amostra de óxido de ítrio, tendo seus picos característicos de acordo com a literatura padrão JCPDS- ICDD n° 86-1326.

A Figura 32 exibe os difratogramas referente às matérias primas dos compostos desenvolvidos e os picos característicos de cada matéria prima foram indexados baseados no padrão JCPDS- ICDD, determinando assim que os pós analisados são pós de alumina, titânia, céria e ítria.

#### 4.1.2 Análise do tamanho de partícula (ATP)

A análise granulométrica antes e após 24 horas de moagem para as amostras de alumina e titânia, separadamente, sem adição dos óxidos de terra rara, por possuírem maior porcentagem em peso dos compósitos desenvolvidos foi realizada para verificar o efeito da moagem, no moinho de bolas com bolas de alumina, sobre o tamanho das partículas. As curvas de distribuição granulométrica obtidas estão expostas na Figura 33. A partir dessas curvas, foi obtido o parâmetro  $D_{50}$  que está relacionado à mediana da distribuição, que corresponde ao diâmetro médio das partículas ( $D_m$ ) (RÊGO, 2012).

Figura 33 - Distribuição granulométrica padrão antes (vermelho) e depois (preto) da moagem.



Fonte: A Autora, 2020.

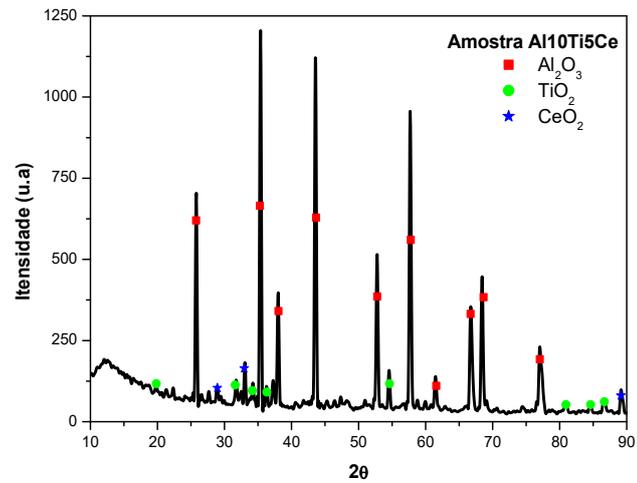
Através do resultado da análise granométrica antes e após a moagem, é possível verificar que a alumina teve uma redução significativa de 66,65% variando de 54,16  $\mu\text{m}$  para 18,06  $\mu\text{m}$ . A titânia reduziu de 16,43  $\mu\text{m}$  para 5,32  $\mu\text{m}$ , com uma variação de 32,38%. Porém para melhor sinterização dos compósitos é necessário garantir a homogeneidade no tamanho de partículas das cerâmicas constituintes. Para a continuação desse projeto e a produção dos compósitos cerâmicos, foi utilizada alumina moída por 24 horas e a titânia fornecida pelo fabricante, com tamanhos de grão de 18,06  $\mu\text{m}$  e 16,43  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS SINTERIZADOS

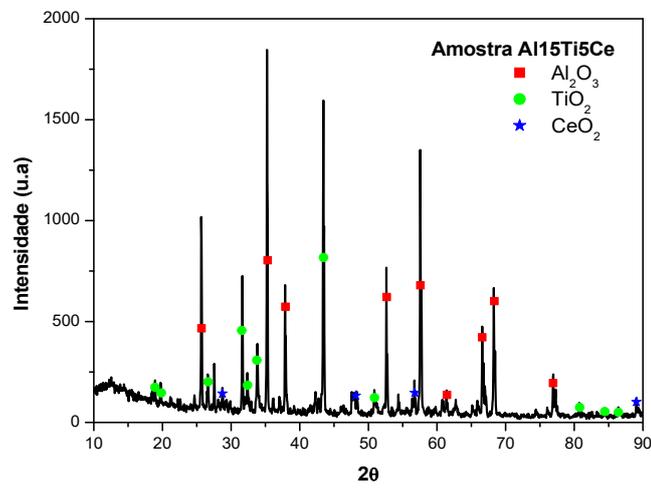
### 4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Os compósitos, após sinterização à 1350 °C por 24 horas, foram analisados por difração de raios-X para a análise estrutural e verificar se foram desenvolvidos os compósitos cerâmicos desejados.

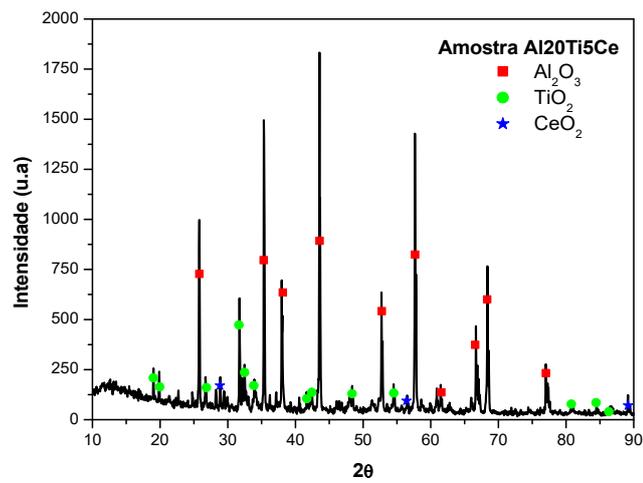
A Figura 34 apresenta os difratogramas das amostras com 5% de  $\text{CeO}_2$  (a)  $\text{Al}_{10}\text{Ti}_5\text{Ce}$ , (b)  $\text{Al}_{15}\text{Ti}_5\text{Ce}$ , (c)  $\text{Al}_{20}\text{Ti}_5\text{Ce}$  e a Figura 35 apresenta amostras com 7% de  $\text{CeO}_2$  (a)  $\text{Al}_{10}\text{Ti}_7\text{Ce}$ , (b)  $\text{Al}_{15}\text{Ti}_7\text{Ce}$ , (c)  $\text{Al}_{20}\text{Ti}_7\text{Ce}$ .

Figura 34 - Difratomogramas das amostras sinterizadas a 1350°C por 24 horas com 5% de CeO<sub>2</sub>

(a) Al10Ti5Ce



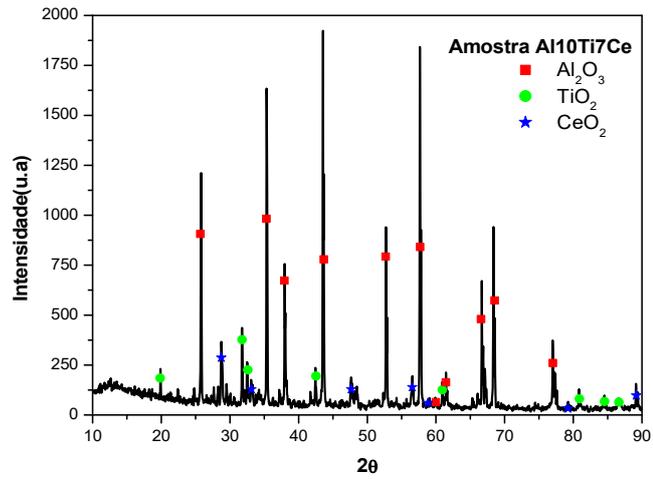
(b) Al15Ti5Ce



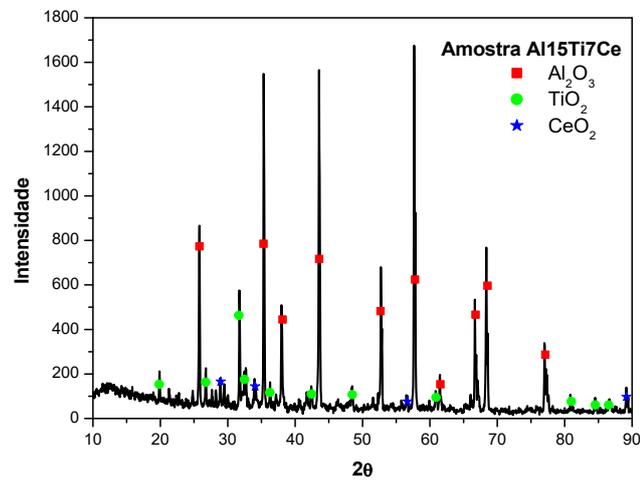
(c) Al20Ti5Ce

Fonte: A Autora, 2020.

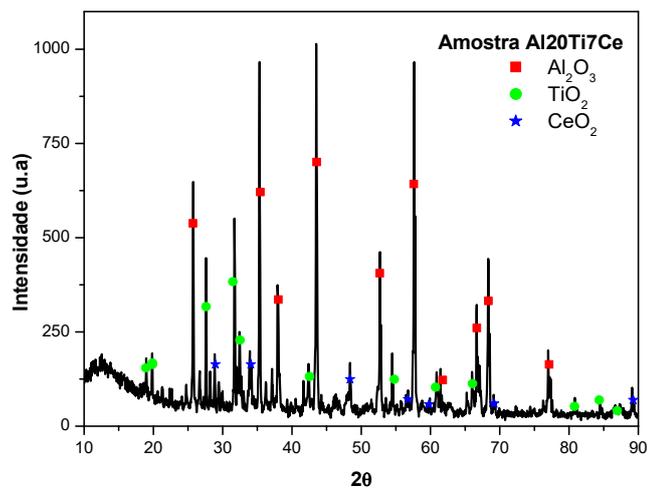
Figura 35 - Difratomogramas das amostras sinterizadas a 1350°C por 24 horas com 7% de CeO<sub>2</sub>.



(a) Al10Ti7Ce



(b) Al15Ti7Ce

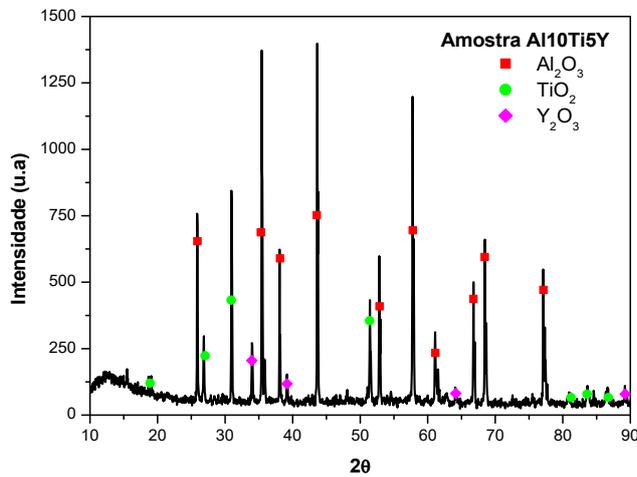


(c) Al20Ti7Ce

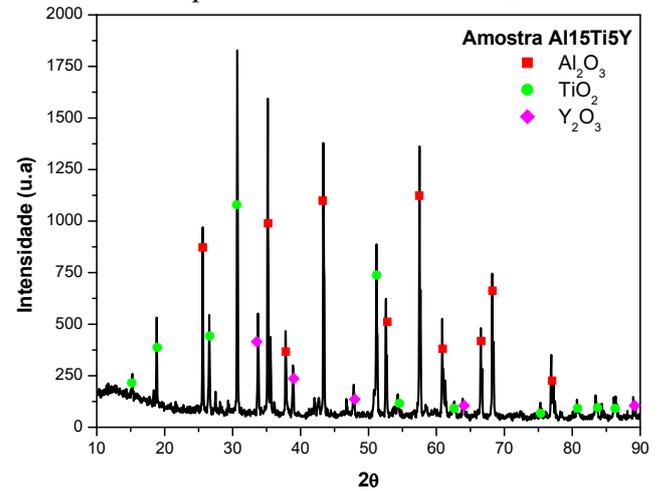
Fonte: A Autora, 2020.

As Figuras 36 e 37 apresentam os difratogramas das amostras com 5% e 7%  $Y_2O_3$  respectivamente: Figura 36 (a) Al10Ti5Y, (b) Al15Ti5Y Al20Ti5Y; Figura 37 (a) Al10Ti7Y, (b) Al15Ti7Y Al20Ti7Y.

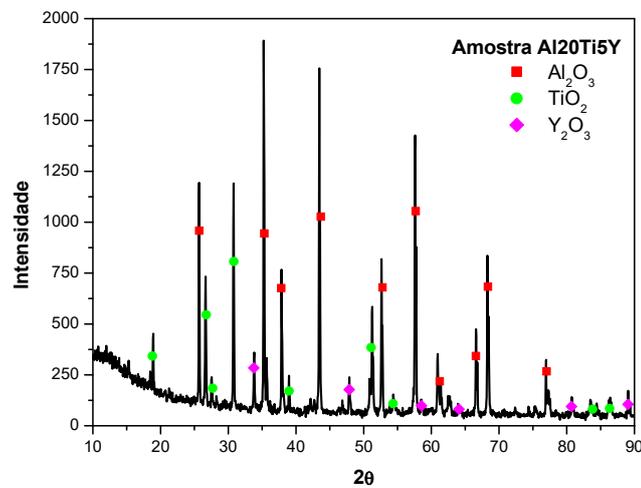
Figura 36 - Difratogramas das amostras sinterizadas a 1350 °C por 24 horas com 5% de  $Y_2O_3$ .



(a) Al10Ti5Y



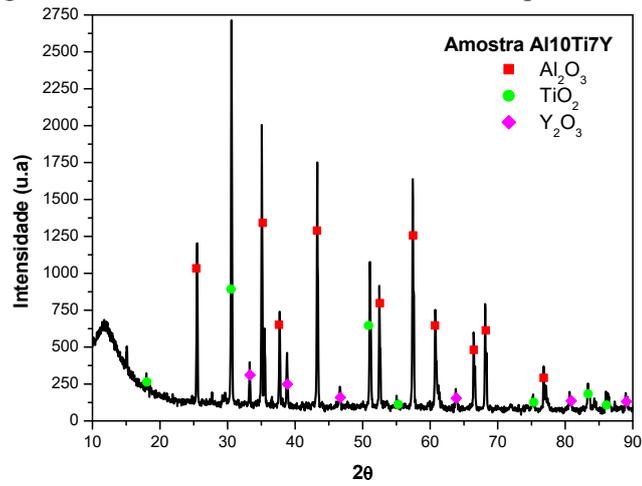
(b) Al15Ti5Y



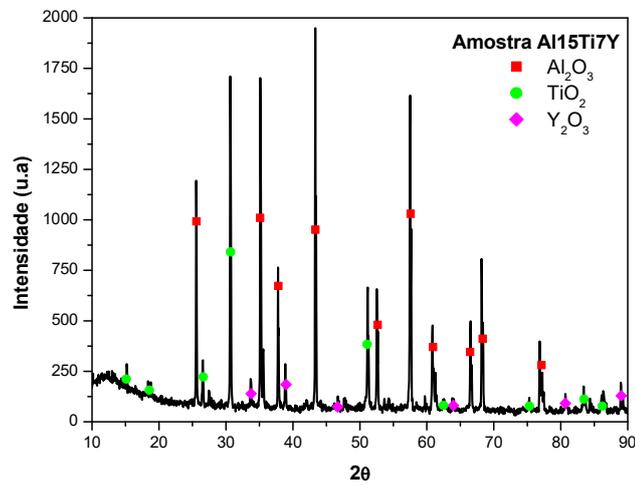
(c) Al20Ti5Y

Fonte: A Autora, 2020.

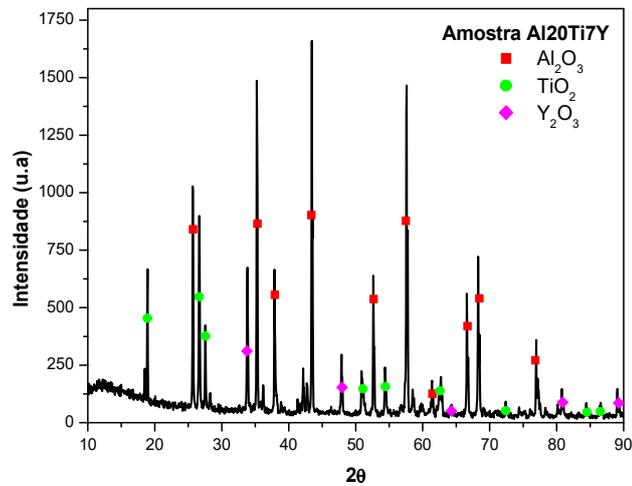
Figura 37 - Difratogramas das amostras sinterizadas a 1350 °C por 24 horas com 7% de  $Y_2O_3$ .



(a) Al10Ti7Y



(b) Al15Ti7Y



(c) Al20Ti7Y

Fonte: A Autora, 2020..

Através do conjunto dos difratogramas obtidos pelo DRX, apresentados nas Figuras 34 a 37, é possível verificar que houve variação das intensidades dos picos, pois estes estão relacionados com os teores de cada um dos óxidos envolvidos (alumina e titânia, céria ou ítria). Mesmo com as modificações verificadas, os difratogramas indicam que após o tratamento térmico os picos indexados são picos característicos de um dos seus constituintes, ou seja, o compósito preservou as fases características de cada um dos pós de partida.

#### 4.2.2 Densidade

Os materiais cerâmicos geralmente atingem elevada densificação, maior que 95% do valor da densidade teórica, em temperaturas de sinterização entre 50 e 80% da temperatura de fusão. Os valores das densidades, porosidade e absorção obtidas pelo método de Arquimedes são expostos nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Valores de densidade, porosidade e absorção do grupo AlTiCe

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Absorção (%)</b>
Al10Ti5Ce	3,41	13,56	4,23
Al15Ti5Ce	3,26	14,98	4,59
Al20Ti5Ce	3,21	20,59	6,04
Al10Ti7Ce	3,23	15,89	4,91
Al15Ti7Ce	3,10	17,59	5,69
Al20Ti7Ce	3,03	19,57	6,45

Fonte: A Autora, 2020.

Tabela 19 - Valores de densidade, porosidade e absorção do grupo AlTiY

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Absorção (%)</b>
Al10Ti5Y	3,69	2,01	0,54
Al15Ti5Y	3,48	5,21	1,50
Al20Ti5Y	3,41	5,41	1,59
Al10Ti7Y	3,53	4,30	1,22
Al15Ti7Y	3,22	4,69	1,46
Al20Ti7Y	2,79	26,72	9,57

Fonte: A Autora, 2020.

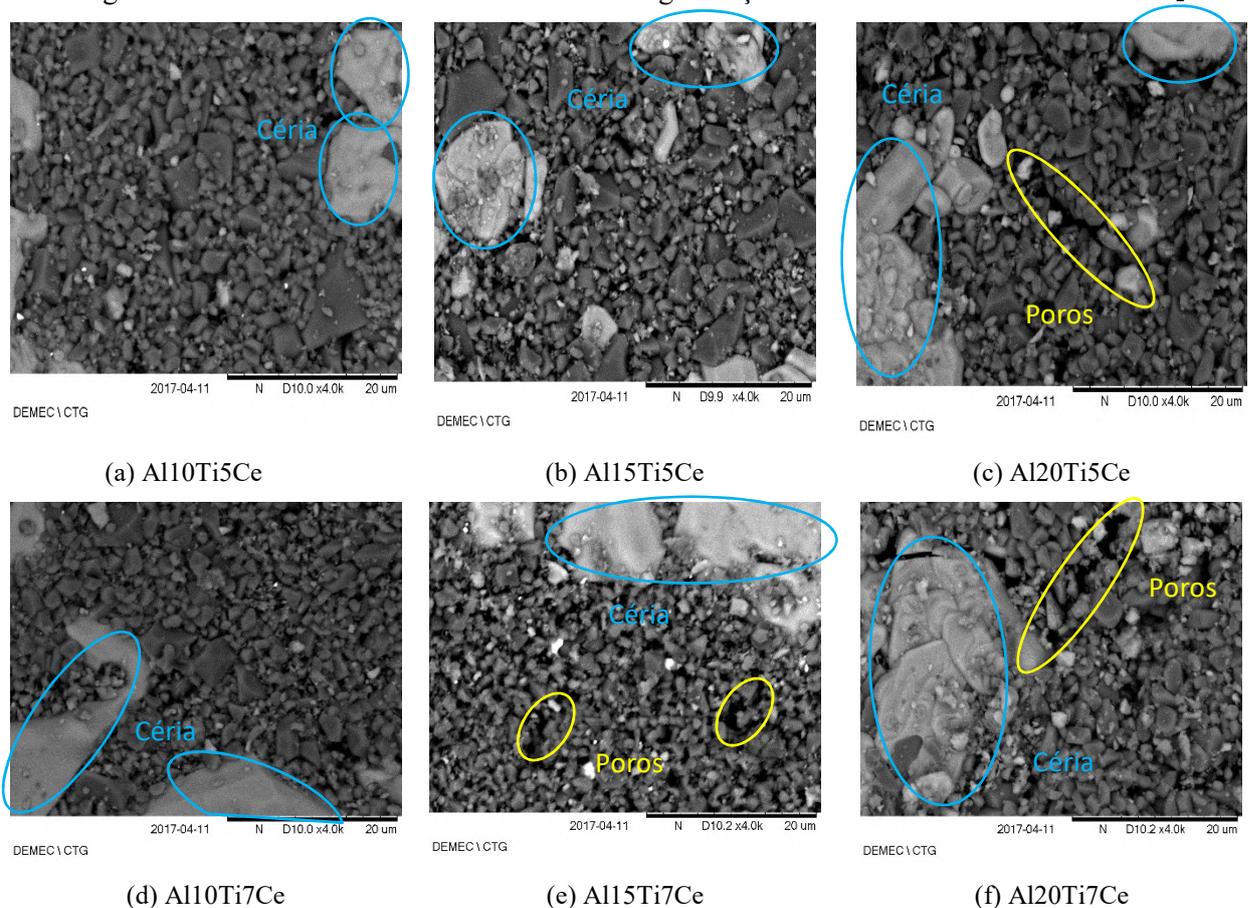
Analisando as Tabelas 18 e 19, é possível verificar que com o aumento da porcentagem de TiO<sub>2</sub> e porcentagens fixas dos óxidos de terra rara, como também o aumento da porcentagem da CeO<sub>2</sub> ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e porcentagens fixas de TiO<sub>2</sub>, a densidade dos compósitos diminui e que os compósitos do grupo AlTiY obtiveram densificação acima dos 95%, da densidade teórica da alumina ( $d=3,6 \text{ g/cm}^3$ ). Em contrapartida no grupo AlTiCe apenas o compósito Al10Ti5Ce com densidade de  $3,409 \text{ g/cm}^3$ , ficou mais próxima da densidade da alumina obtendo uma densificação de 94,69%.

No mesmo ensaio para a obtenção da densidade foi possível obter a porosidade e a absorção em porcentagens dos compósitos. Pelos valores expostos nas Tabelas 18 e 19 observa-se que a porosidade e a absorção dos compósitos são inversamente proporcionais a densidade, ou seja, os compósitos que obtiveram menores porosidade e absorção foram o que tiveram uma densificação melhor. Com isso os compósitos com melhores resultados de cada grupo de compósitos desenvolvidos foram Al10Ti5Ce, Al10Ti7Ce, Al10Ti5Y, Al10Ti7Y.

### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS

A análise da microestrutura dos compósitos sinterizados foi realizada através da MEV com aumento de 1.000 a 4.000 vezes, porém para questões de análise utilizou-se a maior magnitude, ou seja, magnitude de 4.000x, como mostrado nas Figuras 38 e 39. Também, foi realizada a identificação dos microconstituintes pela análise EDS que será exposta posteriormente aos resultados de MEV.

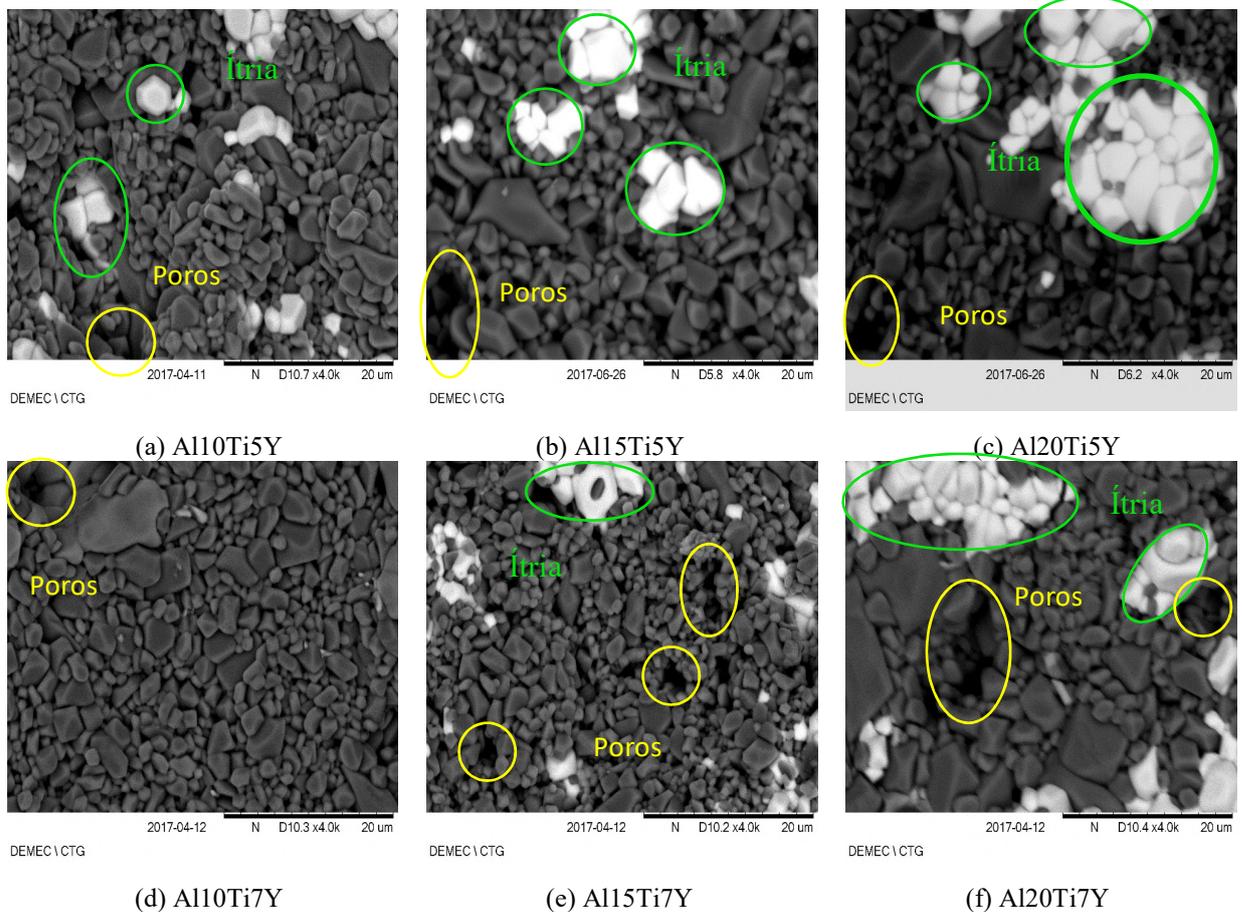
Figura 38 - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 4000x das amostras com CeO<sub>2</sub>



Fonte: A Autora, 2020.

Nas imagens obtidas nas Figuras 38 (a-f), é possível observar que com o aumento do teor de  $\text{TiO}_2$  para os grupos de compósitos AlTi5Ce, AlTi7Ce não foi possível verificar variação perceptível no tamanho e distribuição de partículas. Estas mesmas imagens mostram também que a porosidade destes compósitos aumentou com a elevação dos teores de titânia, resultados que estão compatíveis com aqueles que foram observados na Tabelas 18. Verifica-se que os compósitos com maior densificação e menor porosidade foram os compósitos Al10Ti5Ce e Al10Ti7Ce, e ainda que o Al10Ti5Ce obteve melhor densificação que o Al10Ti7Ce.

Figura 39 - Resultados obtidos do MEV com magnificação de 4000x das amostras  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :



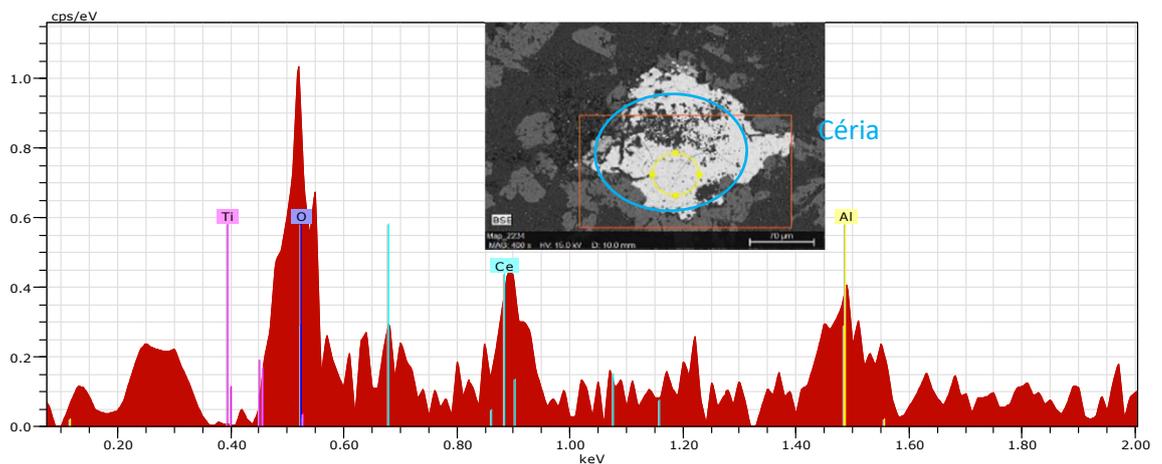
Fonte: A Autora, 2020.

A Figura 39 (a-f), mostra as imagens de MEV do grupo de compósito AlTiY e é possível verificar comportamento análogo ao comportamento do grupo AlTiCe em que o aumento do teor de  $\text{TiO}_2$  não altera o tamanho e distribuição de partículas e observa-se um aumento nos poros sendo confirmados com os valores de densidade e porosidade apresentados na Tabela 19. Com isso os compósitos com melhores resultados foram os compósitos Al10Ti5Y e Al10Ti7Y, e ainda que o Al10Ti5Y obteve melhor densificação que o Al10Ti7Y.

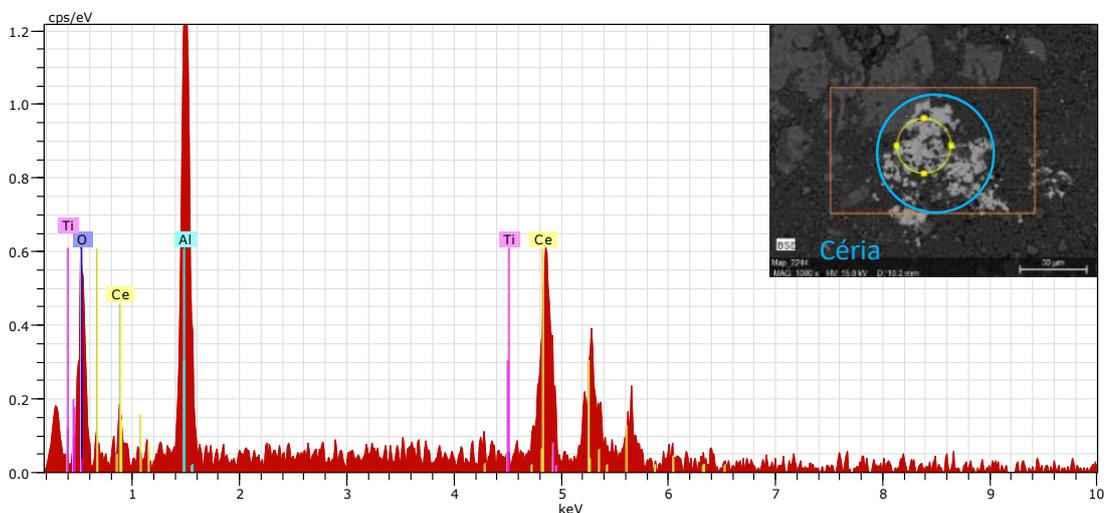
As Figuras 38 e 39 mostram um aparente aumento da fração volumétrica de céria e ítria nas figuras em que o teor do óxido de terra rara é constante, isso ocorreu devido à área escolhida para a realização das imagens do MEV.

Foi realizada a análise elementar dos compósitos cerâmicos por EDS, através dos elétrons retroespalhados resultantes do ensaio de microscopia eletrônica de Varredura (MEV). As análises foram realizadas para todas as 12 cerâmicas em estudo, com a variação da porcentagem de titânia (10%, 15% e 20%) e dos óxidos de terra rara (5%CeO<sub>2</sub>; 7%CeO<sub>2</sub>; 5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A Figura 40 mostra o resultado do EDS das amostras com 10% de TiO<sub>2</sub> (Al10Ti5Ce; Al10Ti7Ce; Al10Ti5Y; Al10Ti7Y), pois foram esses materiais que apresentaram melhores resultados de densidade, porosidade e melhores características microestruturais mostrados no MEV.

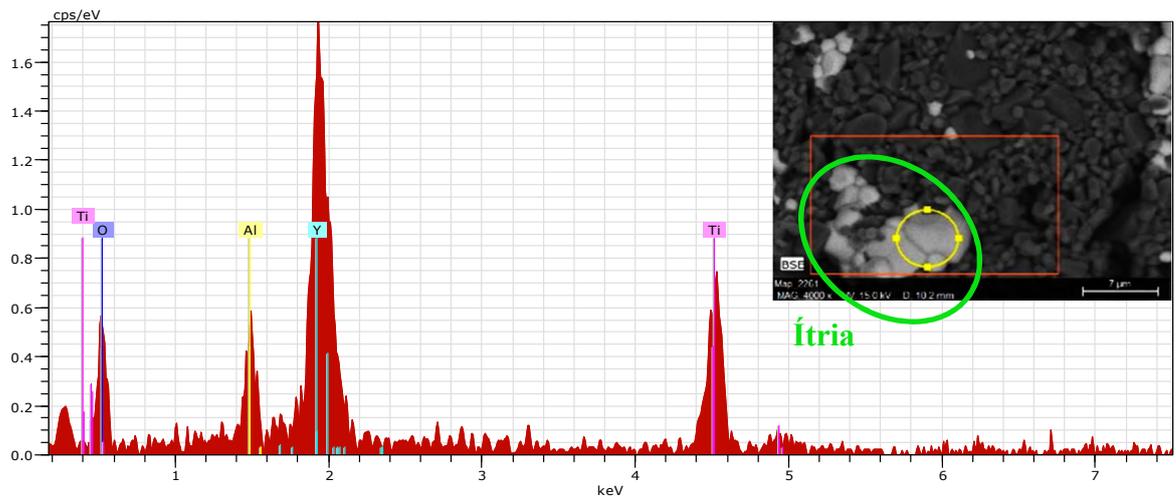
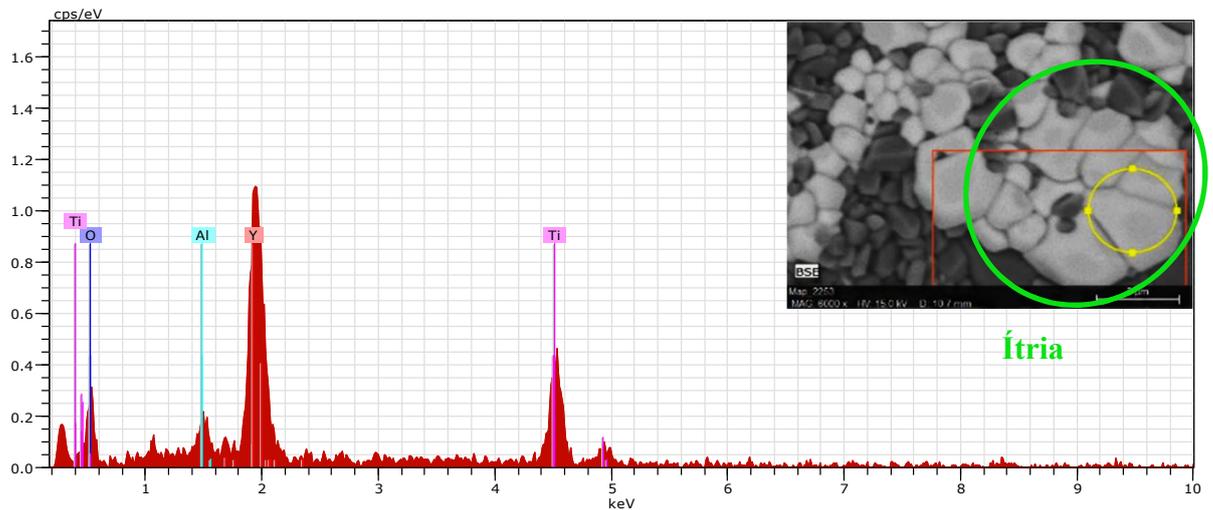
Figura 40 - EDS dos compósitos desenvolvidos e utilizados para aspensão térmica



a) Al10Ti5Ce



b) Al10TiCe

(c) Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub>Y(d) Al<sub>10</sub>Ti<sub>7</sub>Y

Fonte: A Autora, 2020.

Analisando as figuras 40 (a-d), é possível comprovar que todos os compósitos analisados têm a mesma base elementar: alumínio (Al), titânio (Ti), cério (Ce) ou ítrio (Y) e oxigênio (O).

#### 4.2.4 Microdureza Vickers

As Tabelas 20 e 21 mostram os valores da microdureza Vickers dos 12 compósitos cerâmicos desenvolvidos.

Tabela 20 - Resultados da microdureza Vickers (kgf/mm<sup>2</sup>) dos compósitos sinterizados dos grupos AlTiCe

<b>AlTi5Ce – amostras com 5% CeO<sub>2</sub></b>				<b>AlTi7Ce – amostras com 7% CeO<sub>2</sub></b>			
	10%TiO <sub>2</sub>	15%TiO <sub>2</sub>	20%TiO <sub>2</sub>		10%TiO <sub>2</sub>	15%TiO <sub>2</sub>	20%TiO <sub>2</sub>
<b>A1</b>	237,75	292,24	82,89	<b>A1</b>	161,14	107,96	55,09
<b>A2</b>	348,34	332,08	80,68	<b>A2</b>	178,41	170,15	57,86
<b>A3</b>	332,31	300,81	139,85	<b>A3</b>	250,71	117,53	85,09
<b>A4</b>	371,94	265,35	149,58	<b>A4</b>	226,51	104,11	72,72
<b>A5</b>	358,18	278,06	95,50	<b>A5</b>	192,78	155,85	84,87
<b>A6</b>	309,09	297,11	78,66	<b>A6</b>	295,75	136,24	78,77
<b>A7</b>	376,81	320	108,86	<b>A7</b>	238,22	254,16	61,78
<b>MÉDIA</b>	<b>333,49</b>	<b>297,95</b>	<b>105,15</b>	<b>MÉDIA</b>	<b>220,50</b>	<b>149,43</b>	<b>70,88</b>
<b>D.P</b>	<b>44,64</b>	<b>21,22</b>	<b>26,94</b>	<b>D.P</b>	<b>43,08</b>	<b>48,41</b>	<b>11,74</b>

(a) AlTi5Ce

(b) AlTi7Ce

Fonte: A Autora, 2020.

Tabela 21 - Resultados da microdureza Vickers (kgf/mm<sup>2</sup>) dos compósitos sinterizados do grupo AlTiY

<b>AlTi5Y – amostras com 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>				<b>AlTi7Y – amostras com 7% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			
	10%TiO <sub>2</sub>	15%TiO <sub>2</sub>	20%TiO <sub>2</sub>		10%TiO <sub>2</sub>	15%TiO <sub>2</sub>	20%TiO <sub>2</sub>
<b>A1</b>	476,17	245,72	174,36	<b>A1</b>	394,14	140,69	47,7
<b>A2</b>	505,16	296,36	167,7	<b>A2</b>	418,51	241,69	52,64
<b>A3</b>	498,38	329,51	225,05	<b>A3</b>	402,13	261,81	48
<b>A4</b>	376,94	242,41	175,45	<b>A4</b>	324,65	261,24	39,45
<b>A5</b>	342,38	249,24	124,65	<b>A5</b>	504,45	95,29	42,02
<b>A6</b>	362,38	260,79	168,36	<b>A6</b>	329,31	107,6	62,8
<b>A7</b>	474,45	198,29	171,57	<b>A7</b>	376,76	235,13	49,02
<b>MÉDIA</b>	<b>433,69</b>	<b>260,33</b>	<b>172,44</b>	<b>MÉDIA</b>	<b>392,85</b>	<b>191,92</b>	<b>48,80</b>
<b>D.P</b>	<b>64,81</b>	<b>38,90</b>	<b>27,00</b>	<b>D.P</b>	<b>56,24</b>	<b>68,77</b>	<b>7,03</b>

(a) AlTi5Y

(b) AlTi7Y

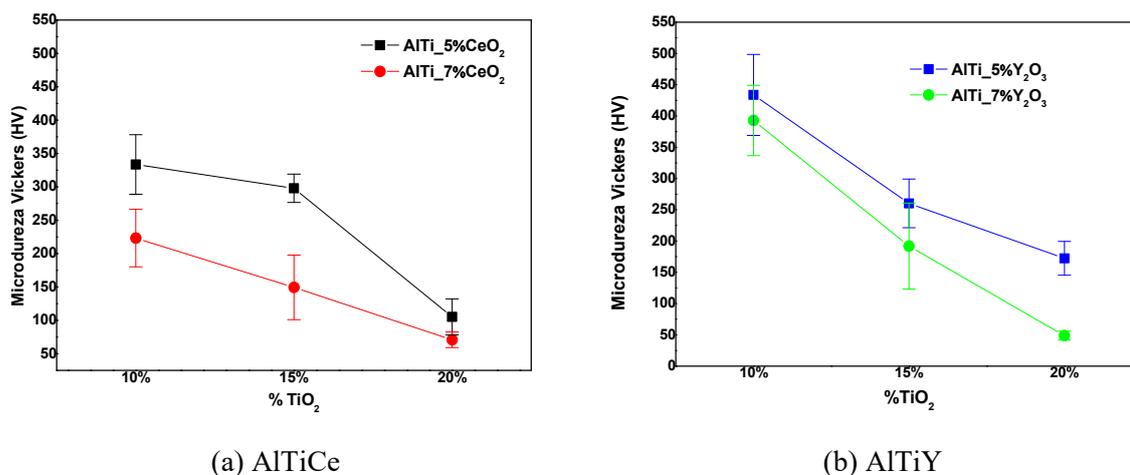
Fonte: A Autora, 2020.

Nos compósitos com 20% de TiO<sub>2</sub> a degradação torna-se relevante quando se adiciona 7% de óxido de óxido de terra rara (íttria ou céria). Vale ressaltar que o desvio padrão obtidos

foram relativamente elevados devido à porosidade intrínseca dos materiais cerâmicos, também a área em que o indentador penetrou.

A Figura 41 mostra os gráficos dos valores das médias da microdureza Vickers possibilitando a comparação da propriedade mecânica entre as composições do óxido de titânio como também do óxido de cério e ítrio.

Figura 41 - Microdureza Vickers dos compósitos sinterizados



Fonte: A Autora, 2020.

A Figura 41 mostra os resultados do ensaio de microdureza realizado nos compósitos cerâmicos AlTiCe e AlTiY. Analisando o grupo AlTiCe (Figura 41(a)), o compósito que apresentou maior microdureza foi Al10Ti5Ce, com 333,49 HV com desvio padrão de 44,64 e o que obteve menor resultado foi o compósito Al20Ti7Ce com 70,88 HV e desvio padrão de 11,74. Esse comportamento acontece também no grupo AlTiY (Figura 41 (b)) em que o compósito com maior microdureza foi o Al10Ti5Y, com 433,69 HV e desvio padrão de 64,81 e o com menor microdureza foi o compósito Al20Ti7Y com 48,80 HV e desvio padrão de 7,03.

Pela Figura 41 pode-se observar que a microdureza das amostras diminui com o aumento da porcentagem de TiO<sub>2</sub>, como também com o aumento do óxido de terra rara (CeO<sub>2</sub> ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esse resultado era esperado, pois na literatura (FU; GU; DU, 2001) diz que a adição de alguns óxidos como TiO<sub>2</sub>, TiN, ZrO<sub>2</sub>, etc., são empregados com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, sendo neste caso a tenacidade à fratura da cerâmica.

Fazendo uma comparação com os trabalhos realizados por Sousa (2018) e Araújo (2015), verifica-se que ocorre variação da microdureza dos compósitos cerâmicos quando há variação da composição dos mesmos. Comparando os resultados do compósito utilizado neste trabalho, o AlTi7Y, com os resultados do trabalho de Sousa (2018), ZrTi8Y, mostrado na

Tabela 22. A utilização da matriz de óxido de zircônia produz compósitos com microdureza maior que os compósitos com a matriz de alumina, para a variação da porcentagem do reforço cerâmico com 15% e 20% de  $\text{TiO}_2$ . Do ponto de vista de aplicação estrutural com revestimentos a cerâmica desenvolvida neste trabalho apresenta melhores resultados já que a microdureza é menor e com isso a tenacidade a fratura será maior.

Tabela 22 - Comparação da Microdureza Vickers dos compósitos com diferentes matrizes

AMOSTRAS	MHV ( $\text{kgf/mm}^2$ )	Desvio	MHV ( $\text{kgf/mm}^2$ )	Desvio
	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$	padrão	$\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$	padrão
10% $\text{TiO}_2$	392,85	56,24	192,06	9,51
15% $\text{TiO}_2$	191,92	68,77	223,93	16,40
20% $\text{TiO}_2$	48,80	7,03	206,81	9,64

Fonte: A Autora, 2020.

A Tabela 23 mostra os valores da dureza dos compósitos  $\text{AlTi7Y}$  e dos compósitos desenvolvidos no trabalho de Araújo (2015),  $\text{AlZr7Y}$ .

Tabela 23 - Comparação da Microdureza Vickers dos compósitos com diferentes reforços

AMOSTRAS	MHV ( $\text{kgf/mm}^2$ )	Desvio padrão	MHV ( $\text{kgf/mm}^2$ )	Desvio padrão
	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$		$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$	
10% $\text{TiO}_2$ ou $\text{ZrO}_2$	392,85	56,24	148,02	-
20% $\text{TiO}_2$ ou $\text{ZrO}_2$	48,80429	7,03	66,62	-

Fonte: A Autora, 2020.

Na comparação dos valores da dureza dos compósitos  $\text{AlTi7Y}$ , com os compósitos  $\text{AlZr7Y}$ , é possível verificar que o reforço de titânia produz compósitos com maior dureza que do que a zircônia na porcentagem de 10%, porem ao aumentarmos a porcentagem dos reforços o processo se inverte, o reforço com 20% de zircônia apresenta maior microdureza que o compósito com reforço de 20% de titânia.

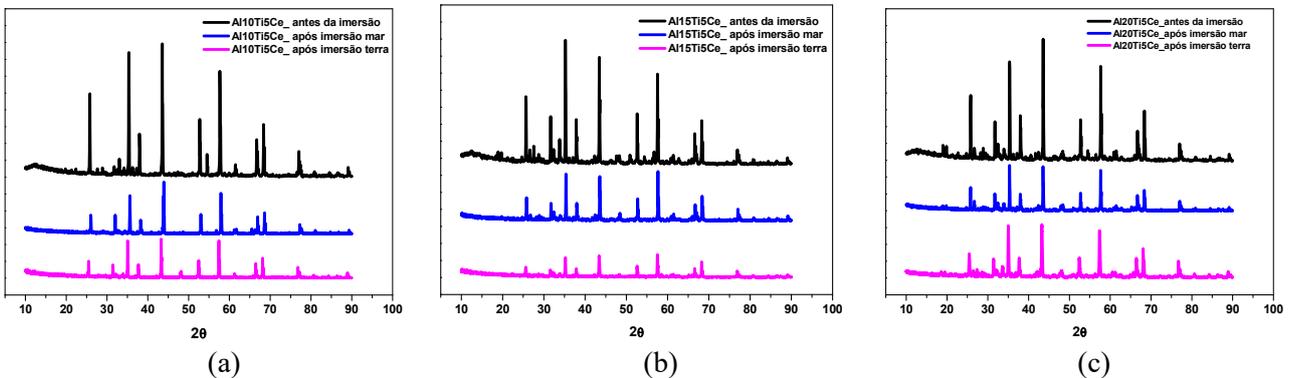
### 4.3 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS COMPÓSITOS NO AMBIENTE DE PETRÓLEO CRU

Para avaliar a estabilidade dos compósitos desenvolvidos nesta pesquisa no ambiente de petróleo cru, as amostras foram analisadas por difração de raios-X, microdureza Vickers e microscopia óptica após a imersão no petróleo cru extraído no mar e na terra por um período de 365 dias. Com isso é possível fazer a comparação nas situações antes e depois da imersão em petróleo e verificar a estabilidade dos materiais desenvolvidos em ambiente de petróleo cru.

#### 4.3.1 Caracterização estrutural (DRX)

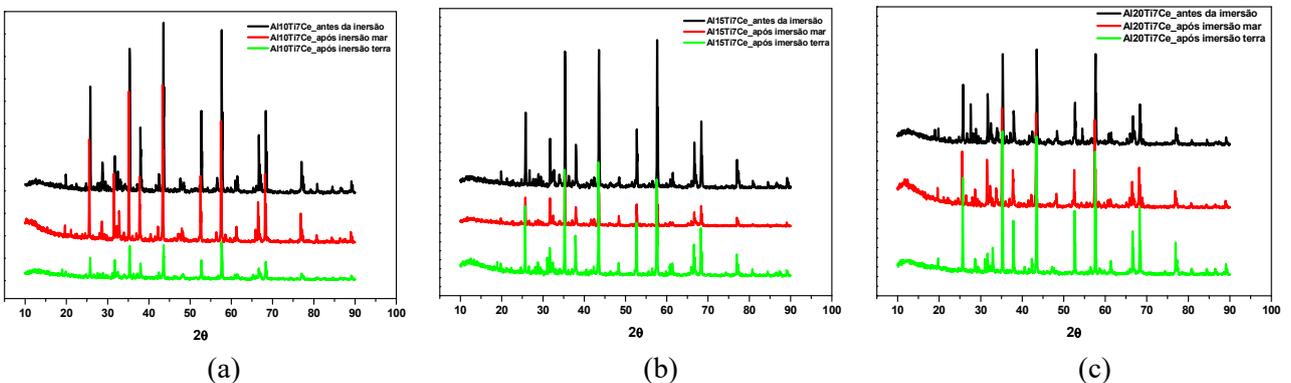
A caracterização estrutural dos compósitos após imersão em petróleo cru foi analisada pelo ensaio de DRX, que apresenta resultados importantes, pois é possível verificar se houve ou não modificação na estrutura e os difratogramas dos compósitos dos grupos AlTiCe e AlTiY, os quais são mostrados nas Figuras 42 e 43.

Figura 42 - Difratograma de raios X dos compósitos com 5% of  $\text{CeO}_2$



Fonte: A Autora, 2020.

Figura 43 - Difratograma de raios X dos compósitos com 7% of  $\text{CeO}_2$

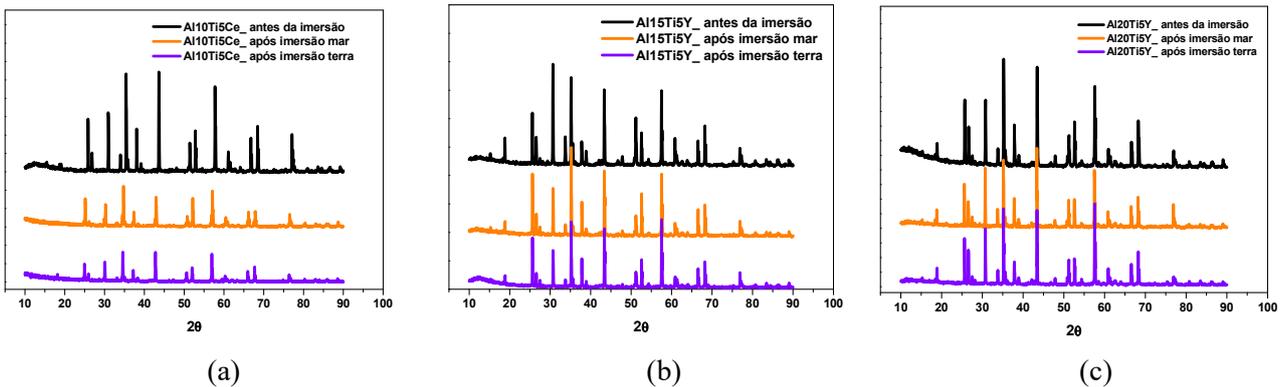


Fonte: A Autora, 2020.

Através dos difratogramas com compósitos AlTiCe expostos nas Figuras 42 e 43 verifica-se que as intensidades dos picos de alumina diminuem tanto após imersão em petróleo de mar e como no de terra.

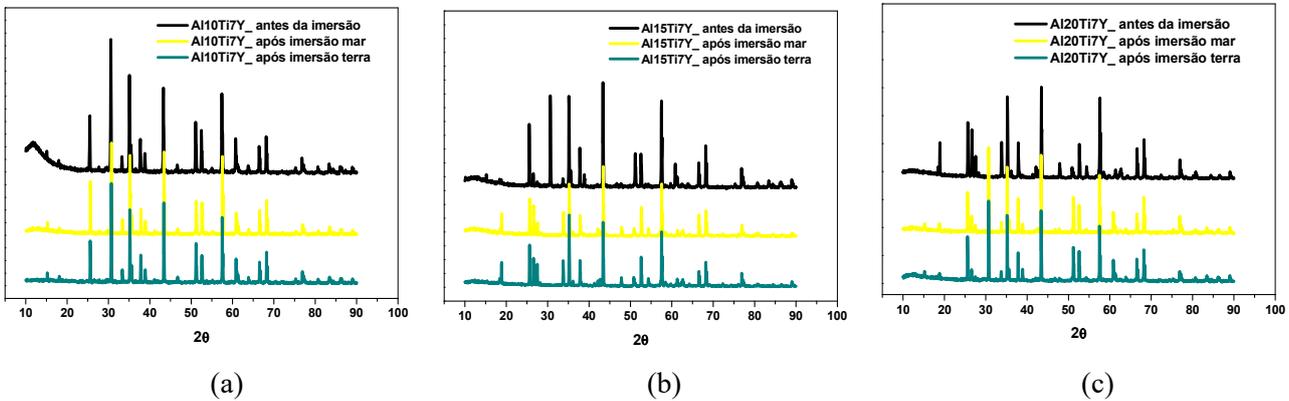
Nas Figuras 44 e 45, difratograma dos compósitos AlTiY, é possível verificar que as intensidades dos picos se mantiveram praticamente constantes após imersão em petróleo de mar e de terra.

Figura 44 - Difratograma de raios X dos compósitos com 5% de  $Y_2O_3$



Fonte: A Autora, 2020.

Figura 45 - Difratograma de raios X dos compósitos com 7% de  $Y_2O_3$



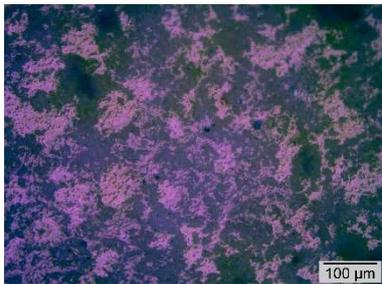
Fonte: A Autora, 2020.

Mesmo com a variação dos picos e mesmo após o contato direto com o petróleo cru de mar e de terra, não foram verificadas novas fases além dos óxidos precursores dos compósitos ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  ou  $Y_2O_3$ ), em que as estruturas cristalinas dos compósitos não sofreram alterações, mostrando que não houve mudança em relação às estruturas cristalinas dos compósitos antes do contato com o petróleo bruto.

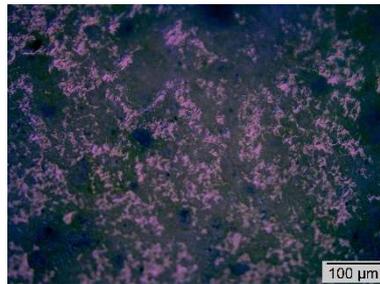
### 4.3.2 Microscopia óptica (MO) antes e depois da imersão em petróleo cru

A microscopia óptica foi realizada para analisar se a superfície sofreu ou não ataque devido ao contato direto com petróleo cru. A análise foi feita pela comparação da superfície dos compósitos antes e após imersão em petróleo através das imagens obtidas por MO com aumento de 200X, mostradas nas Figuras 46 a 49.

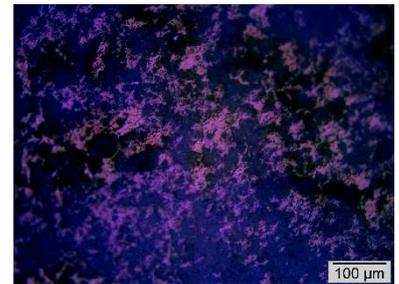
Figura 46 - Micrografias (x200) das amostras antes e após imersão em petróleo de poços sergipanos de mar e de terra AlTi5Ce.



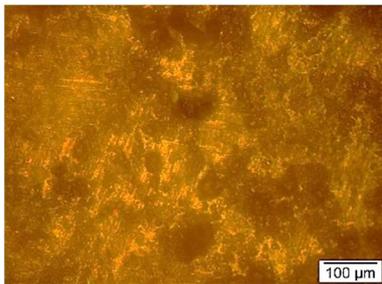
Antes da imersão em petróleo



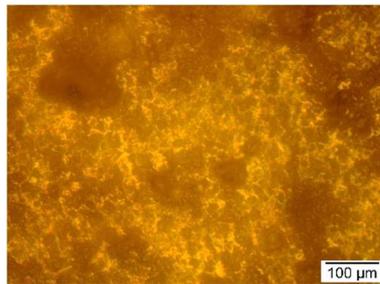
Antes da imersão em petróleo



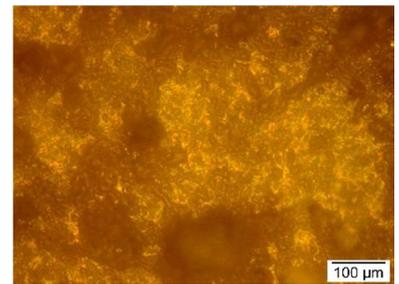
Antes da imersão em petróleo



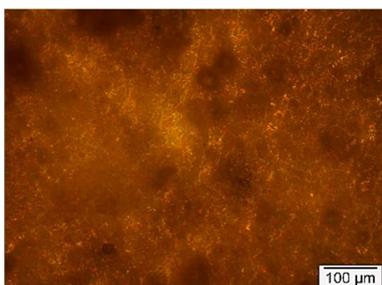
Após imersão em petróleo de mar



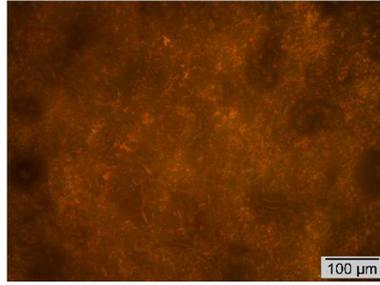
Após imersão em petróleo de mar



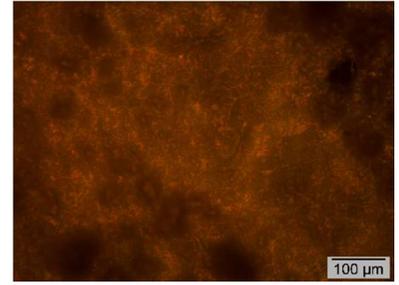
Após imersão em petróleo de mar



Após imersão em petróleo de terra



Após imersão em petróleo de terra



Após imersão em petróleo de terra

(a) Al10Ti5Ce

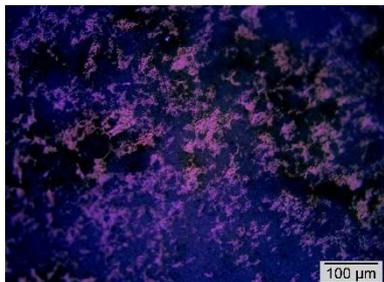
(b) Al15Ti5Ce

(c) Al20Ti5Ce

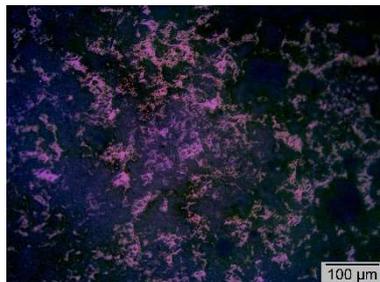
**Grupo AlTi5Ce**

Fonte: A Autora, 2020.

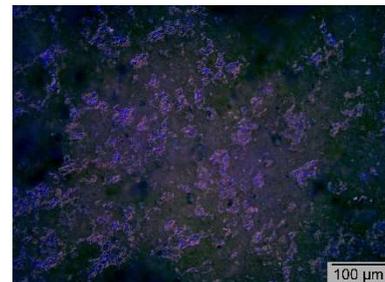
Figura 47 - Micrografias (x200) das amostras antes e após imersão em petróleo de poços sergipanos de mar e de terra AlTi7Ce.



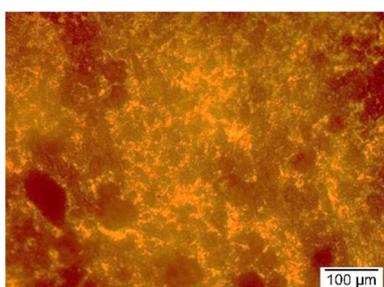
Antes da imersão em petróleo



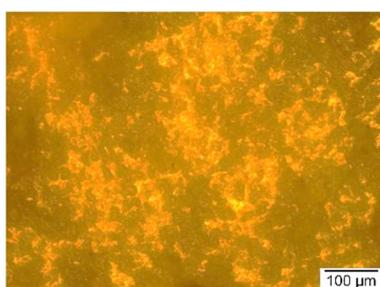
Antes da imersão em petróleo



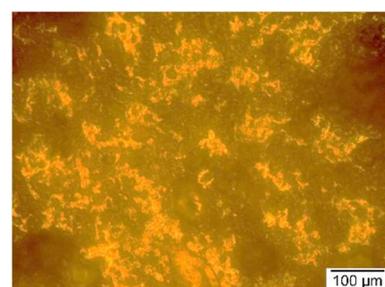
Antes da imersão em petróleo



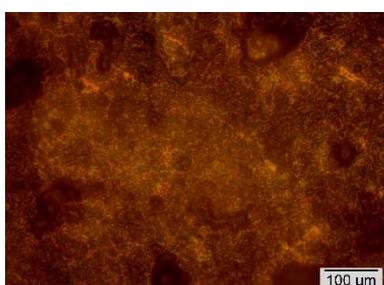
Após imersão em petróleo de mar



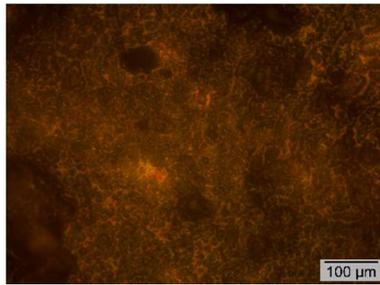
Após imersão em petróleo de mar



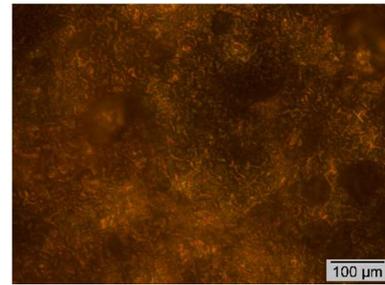
Após imersão em petróleo de mar



Após imersão em petróleo de terra



Após imersão em petróleo de terra



Após imersão em petróleo de terra

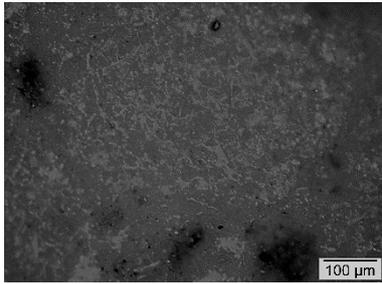
(a) Al<sub>10</sub>Ti<sub>7</sub>Ce

(b) Al<sub>15</sub>Ti<sub>7</sub>Ce  
Grupo AlTi<sub>7</sub>Ce

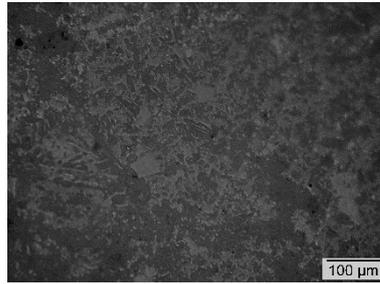
(c) Al<sub>20</sub>Ti<sub>7</sub>Ce

Fonte: A Autora, 2020.

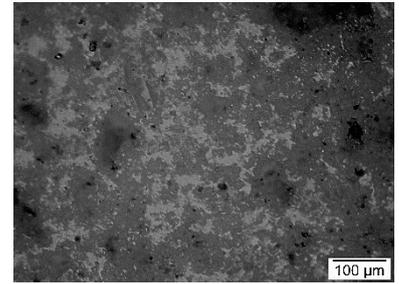
Figura 48 - Micrografias (x200) das amostras antes e após imersão em petróleo de poços sergipanos de mar e de terra AlTi5Y



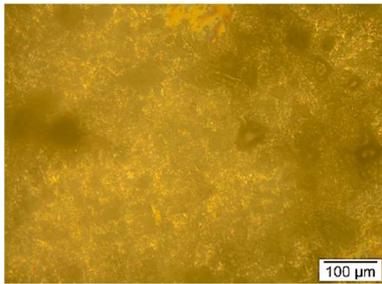
Antes da imersão em petróleo



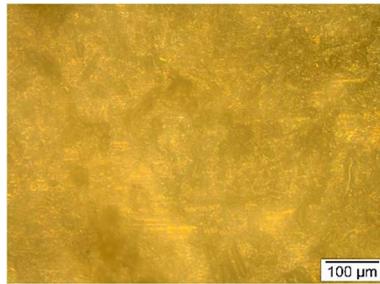
Antes da imersão em petróleo



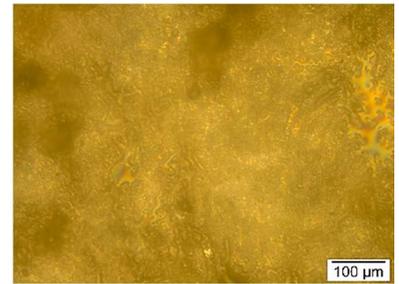
Antes da imersão em petróleo



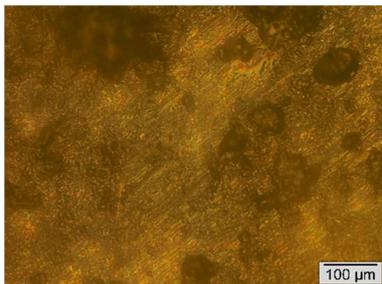
Após imersão em petróleo de mar



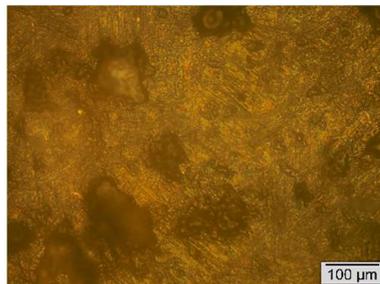
Após imersão em petróleo de mar



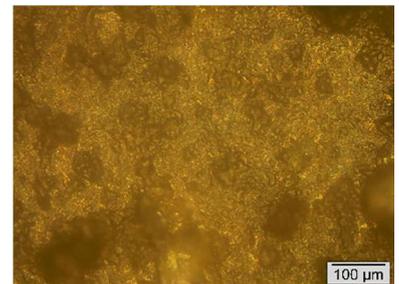
Após imersão em petróleo de mar



Após imersão em petróleo de terra



Após imersão em petróleo de terra



Após imersão em petróleo de terra

(a) Al10Ti5Y

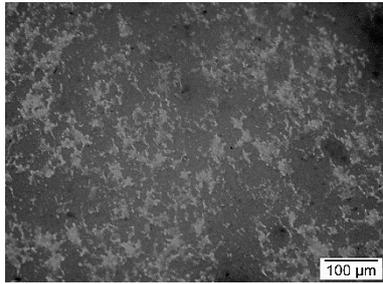
(b) Al15Ti5Y

(c) Al20Ti5Y

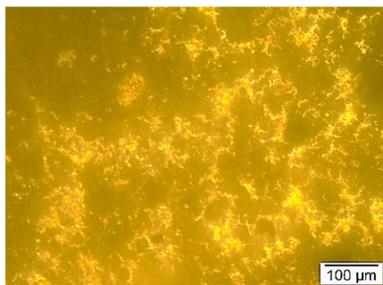
**Grupo AlTi5Y**

Fonte: A Autora, 2020.

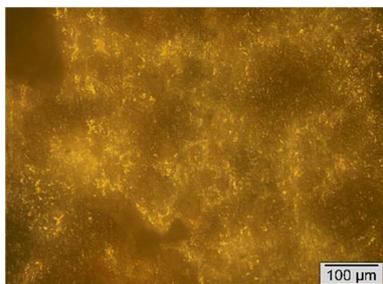
Figura 49 - Micrografias (x200) das amostras antes e após imersão em petróleo de poços sergipanos de mar e de terra AlTi7Y.



Antes da imersão em petróleo

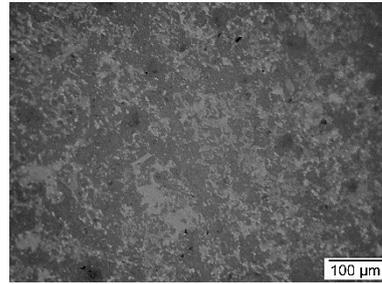


Após imersão em petróleo de mar

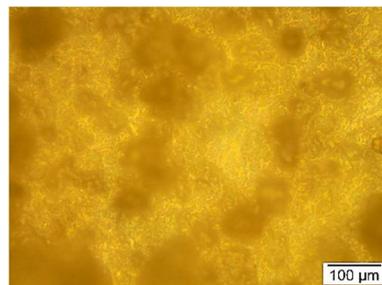


Após imersão em petróleo de terra

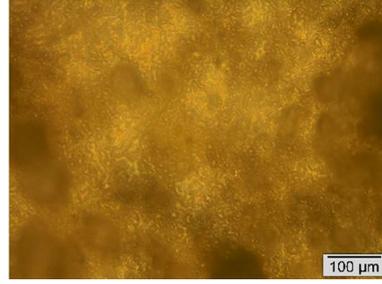
(a) Al10Ti7Y



Antes da imersão em petróleo

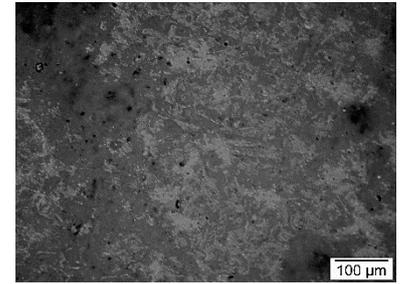


Após imersão em petróleo de mar

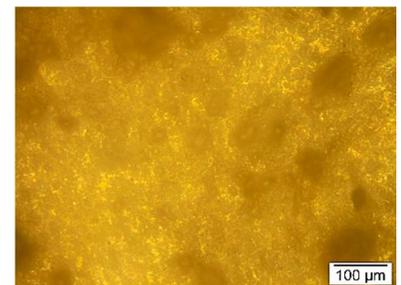


Após imersão em petróleo de terra

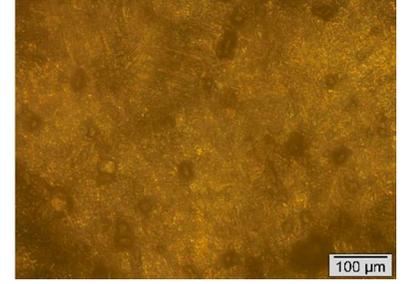
(b) Al15Ti7Y



Antes da imersão em petróleo



Após imersão em petróleo de mar



Após imersão em petróleo de terra

(c) Al20Ti7Y

### Grupo AlTi7Y

Fonte: A Autora, 2020.

Na análise das imagens, pode-se verificar que os compósitos imersos em petróleo cru de terra apresentaram uma coloração mais forte ocasionada pelas características do próprio petróleo, sendo este mais viscoso, mais denso e escuro, caracterizando em um petróleo com maior poder de impregnação que o petróleo cru de mar, que pode ser verificado na Tabela 12.

Com a análise das imagens é possível concluir que não foram observadas fissuras, ou quaisquer evidências de ataque químico por parte do petróleo, o que indica uma boa estabilidade química dos compósitos para o período estudado.

### 4.3.3 Microdureza Vickers após da imersão em petróleo cru

Os resultados dos valores obtidos pelo ensaio de microdureza Vickers estão expostos nas Tabelas 24 e 25 e plotados em gráficos de microdureza Vickers x % TiO<sub>2</sub> (Figuras 50 a 53) para melhor visualização.

Tabela 24 - Resultados da microdureza Vickers para os compósitos antes e após a imersão em petróleo de mar e de terra do grupo AlTi5Ce.

	AlTi5Ce – amostras com 5% CeO <sub>2</sub>			AlTi7Ce – amostras com 7% CeO <sub>2</sub>		
	10% TiO <sub>2</sub>	15% TiO <sub>2</sub>	20% TiO <sub>2</sub>	10% TiO <sub>2</sub>	15% TiO <sub>2</sub>	20% TiO <sub>2</sub>
<b>ANTES</b>	333,49	297,95	105,15	220,50	149,43	70,88
<b>D.P</b>	44,64	21,22	26,94	43,08	48,41	11,74
<b>MAR</b>	340,07	357,93	327,90	357,45	279,59	261,42
<b>D.P</b>	65,82	10,52	22,95	27,33	10,82	24,81
<b>TERRA</b>	285,26	298,3	354,74	360,72	254,93	239,97
<b>D.P</b>	48,86	38,90	16,62	31,24	5,02	2,94

Fonte: A Autora, 2020.

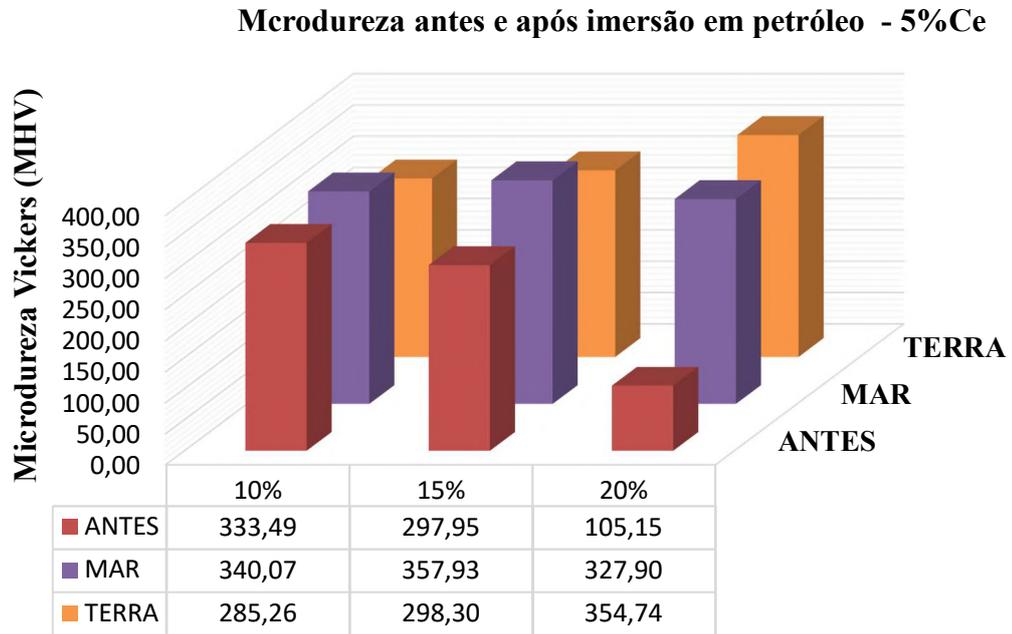
Tabela 25 - Resultados da microdureza Vickers para os compósitos antes e após a imersão em petróleo de mar e de terra do grupo AlTi5Y e AlTi7Y.

	AlTi5Y – amostras com 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			AlTi7Y – amostras com 7% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	10% TiO <sub>2</sub>	15% TiO <sub>2</sub>	20% TiO <sub>2</sub>	10% TiO <sub>2</sub>	15%TiO <sub>2</sub>	20% TiO <sub>2</sub>
<b>ANTES</b>	433,69	260,33	172,45	392,85	191,92	48,80
<b>D.P</b>	64,81	38,90	27,00	56,25	68,77	7,03
<b>MAR</b>	295,44	239,05	175,53	253,83	97,92	58,72
<b>D.P</b>	42,97	46,22	15,78	31,49	17,21	10,28
<b>TERRA</b>	369,45	244,91	180,36	278,05	88,15	47,42
<b>D.P</b>	164,34	46,10	45,35	109,26	2,09	6,53

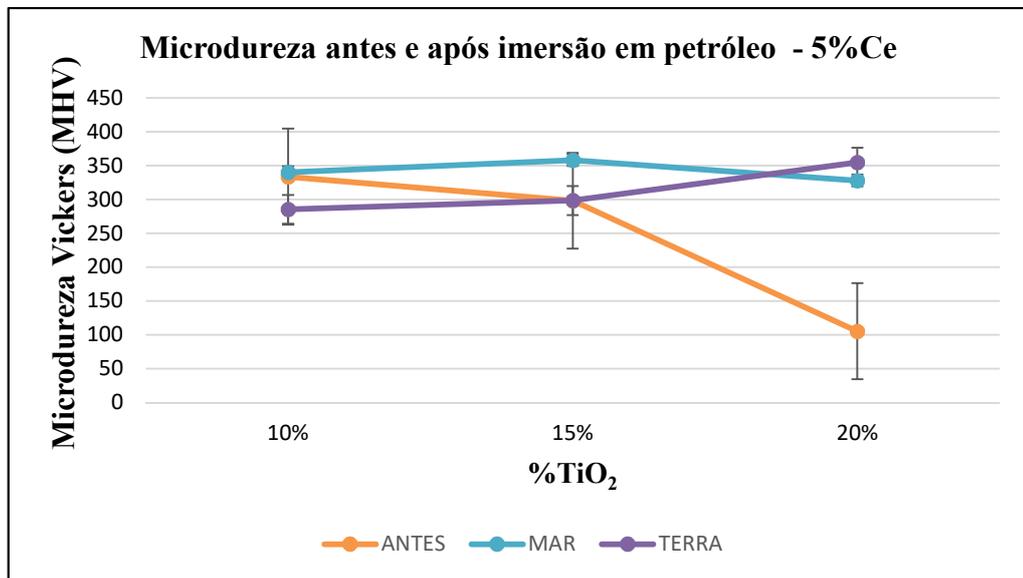
Fonte: A Autora, 2020.

Ao contrário das perovskitas, a imersão no petróleo tende a reduzir a dureza das cerâmicas AlTiCe e a aumentar dos compósitos AlTiY.

Figura 50 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers dos compósitos após a imersão em petróleo cru AlTi5Ce.



Fonte: A Autora, 2020.



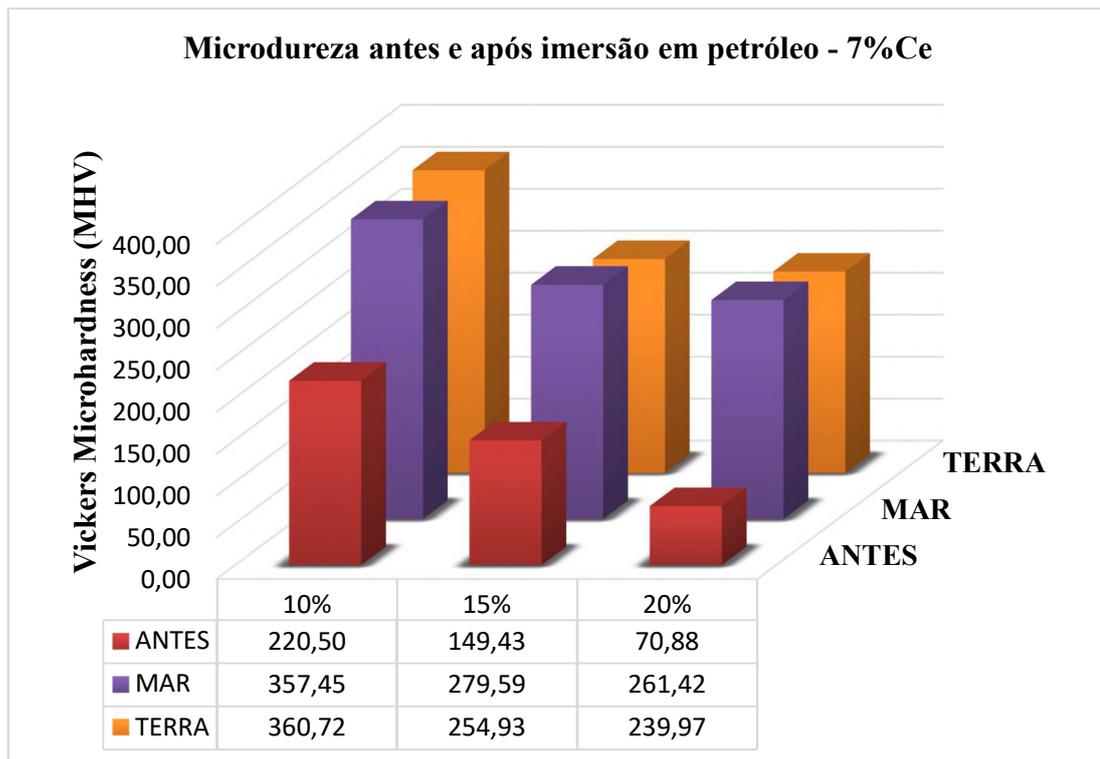
Fonte: A Autora, 2020.

Ao comparar, através da Figura 50, o comportamento de microdureza dos compósitos em relação ao petróleo de mar verifica-se que o material Al20Ti5Ce obteve maior valor da microdureza (354,74 HV e desvio padrão 16,62), o que obteve menor microdureza foi o Al10Ti5Ce com valor médio de 285,26 HV e desvio padrão de 48,86 e o material Al15Ti5Ce teve valores intermediários de microdureza. Porém, após imersão em petróleo de mar o compósito com maior valor de microdureza foi o Al15Ti5Ce com 357,93 HV e desvio padrão

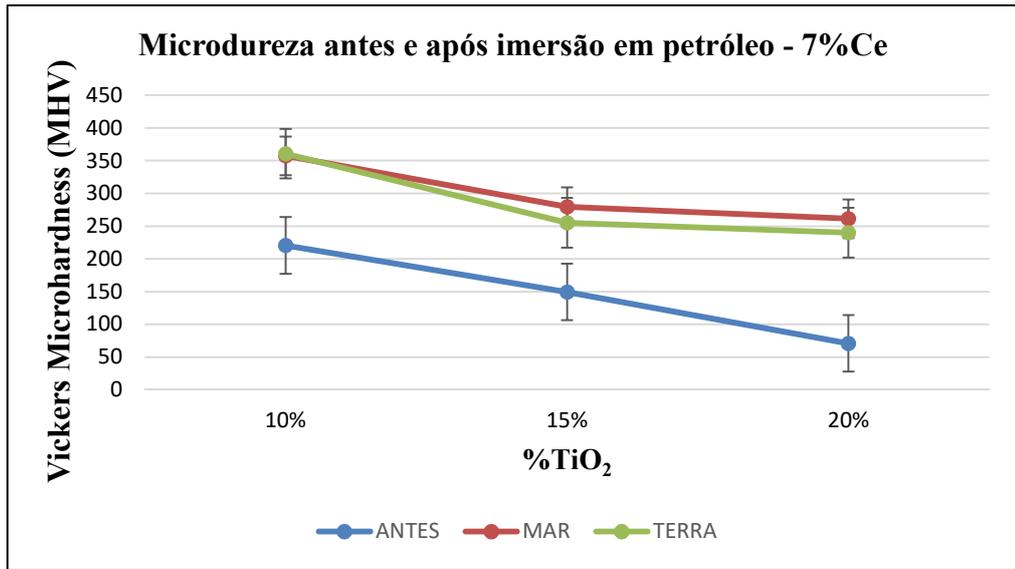
10,52 e material com menor microdureza foi Al20Ti5Ce com valor médio de 327,9 HV e desvio padrão 22,95.

Ao fazer a comparação dos compósitos antes e após a imersão em petróleo verifica-se que a microdureza do compósito Al10Ti5Ce após imersão em petróleo de terra obteve uma redução de 14,46% na microdureza e um aumento de 1,97% em relação antes e após o petróleo de mar. Já a cerâmica Al15Ti5Ce teve um aumento de 20,13% em relação ao petróleo de terra e praticamente se manteve constante em relação ao petróleo de mar. Analisando o material Al20Ti5Ce averigua-se que o houve um aumento excessivo tanto após imersão em petróleo de mar e de terra. Averigua-se ainda que os maiores valores de microdureza ocorreram em petróleo de mar, sendo explicado pela sua salinidade.

Figura 51 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers dos compósitos após a imersão em petróleo cru AlTi7Ce.



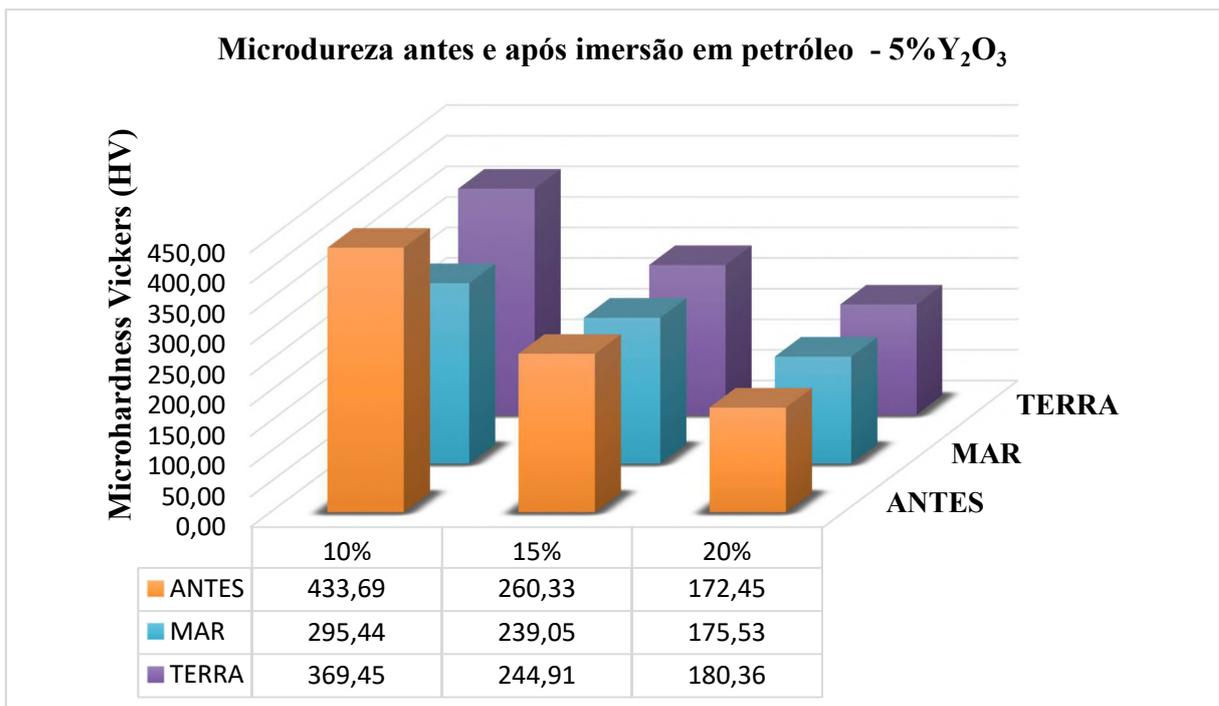
Fonte: A Autora, 2020.



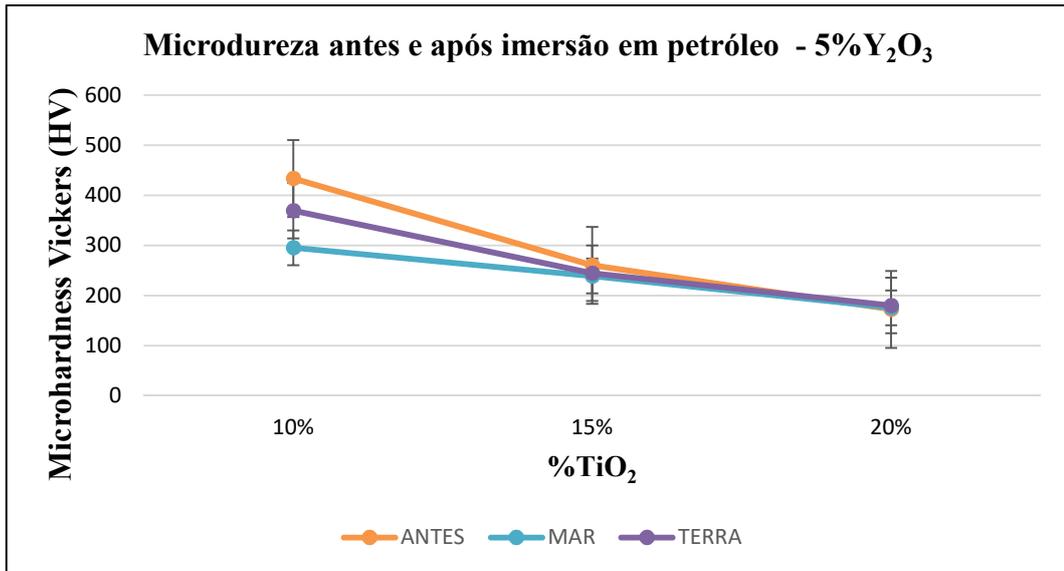
Fonte: A Autora, 2020.

Com o intuito de comparar as durezas dos compósitos AlTi7Ce, infere-se através da Figura 51, que as durezas dos compósitos diminuem com o aumento da quantidade de óxido de titânio, porém percebe-se que as durezas quando analisadas por tipo de material, referente a porcentagem fixa de TiO<sub>2</sub> tem valores maiores após imersão em petróleo (tanto de mar e como de terra) do que antes da imersão como também com valores próximos.

Figura 52 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers dos compósitos após a imersão em petróleo cru AlTi5Y.



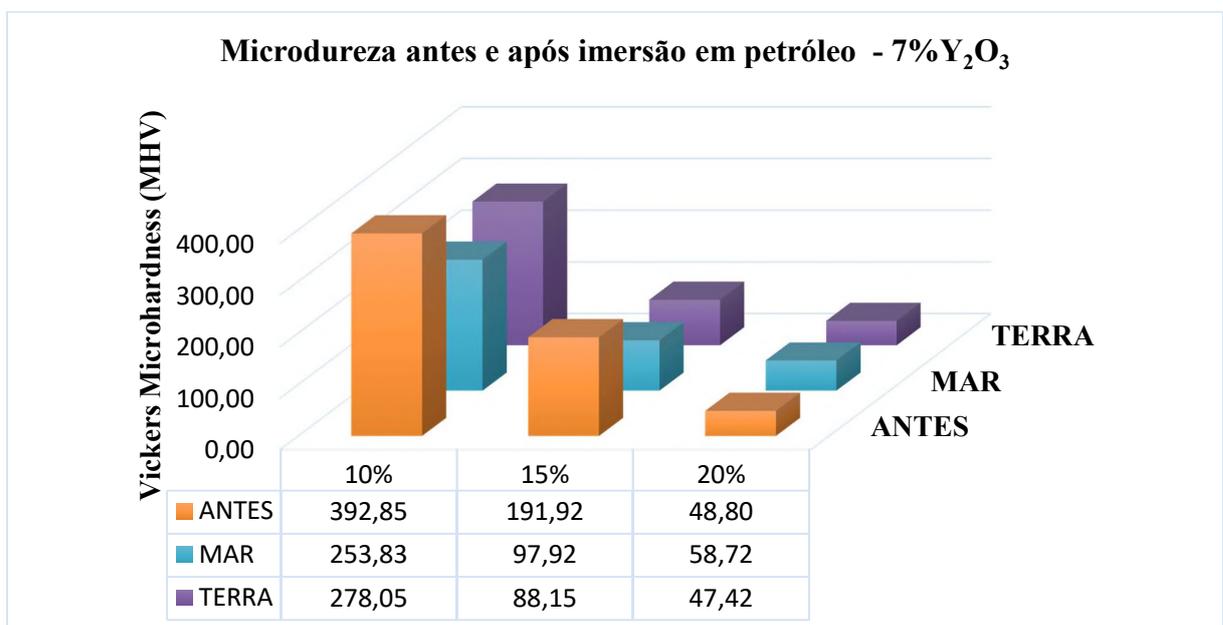
Fonte: A Autora, 2020.



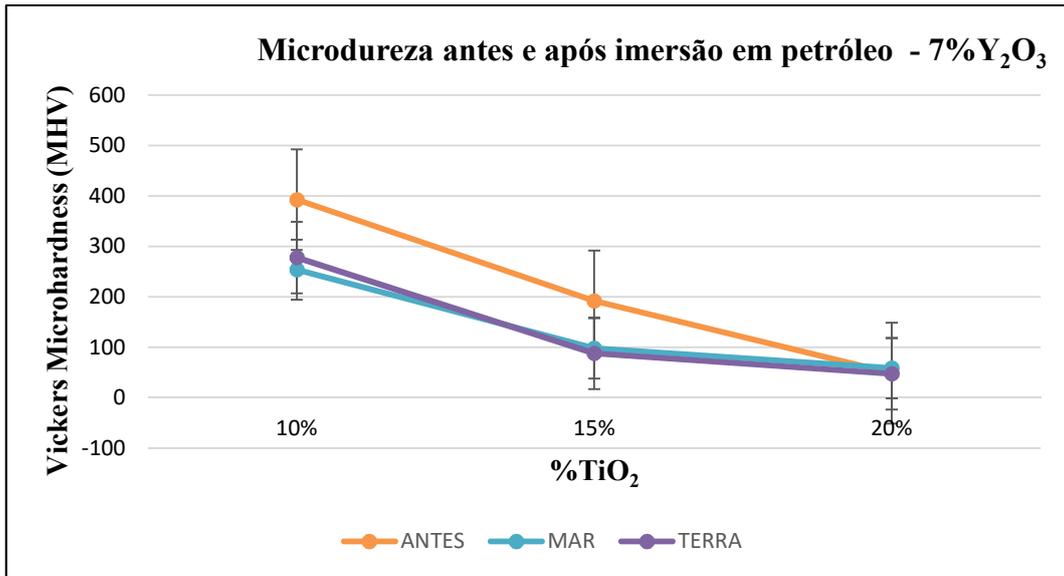
Fonte: A Autora, 2020.

Analisando a Figura 52 verifica-se que o compósito Al<sub>20</sub>Ti<sub>5</sub>Y foi o material menos afetado enquanto em contato com petróleo tanto de mar como de terra, pois valores de microdureza antes e após imersão em petróleo são praticamente iguais e o material Al<sub>15</sub>Ti<sub>5</sub>Y obtiveram valores próximos de dureza. Em contrapartida a cerâmica Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub>Y foi que teve suas propriedades mais afetadas com diminuição na dureza de 31,88% e 14,81% em relação à imersão em petróleo de mar e de terra respectivamente.

Figura 53 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers dos compósitos após a imersão em petróleo cru AlTi7Y.



Fonte: A Autora, 2020.



Fonte: A Autora, 2020.

Nos compósitos AlTi7Y, exposto na Figura 53, o comportamento foi análogo a cerâmica AlTi5Y, com valores de microdureza próximos mesmo após exposição ao petróleo tanto de mar como de terra para o material Al<sub>20</sub>Ti7Y e Al<sub>15</sub>Ti7Y e a cerâmica Al<sub>10</sub>Ti7Y foi que teve maior variação nos valores da microdureza com redução de 35,39% e 29,22% em relação à imersão em petróleo de mar e de terra respectivamente.

Vale salientar que as variações encontradas na microdureza estão diretamente relacionadas às características do petróleo. O petróleo de terra é mais viscoso e denso, características que ajudam na impregnação e o petróleo de mar por ter elevada salinidade em comparação ao petróleo de terra afeta as propriedades dos materiais desenvolvidos.

Através destas análises infere-se que os compósitos aditivados com óxido de terra rara CeO<sub>2</sub> tiveram os valores da microdureza aumentadas após imersão em petróleo independente de ser de mar ou terra. Já nos compósitos aditivados com óxido de ítrio, os valores da microdureza reduziram para as amostras com 10% de TiO<sub>2</sub> e mantiveram-se com valores próximos e menores para as amostras 15% e 20% de TiO<sub>2</sub> que antes da exposição em ambiente de petróleo. Com isso apura-se que o tipo de aditivo adicionado ao material cerâmico influencia diretamente nas suas propriedades, sendo neste caso o óxido de cério e o óxido de ítrio. Como uma das etapas desta pesquisa é desenvolver materiais para aplicação estrutural os compósitos aditivados com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mais recomendados que os aditivados com CeO<sub>2</sub>.

Fazendo uma comparação com os trabalhos realizados por Sousa (2018) e Araújo (2015), verifica-se que ocorre variação da microdureza dos compósitos cerâmicos avançados quando há contato com o petróleo bruto, porém não existe uma variação padronizada, sendo

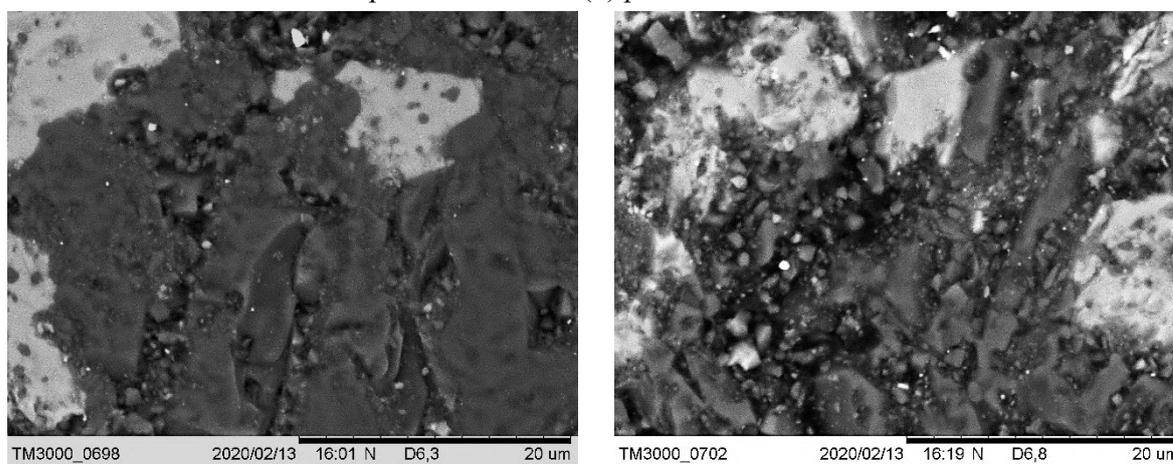
tanto influenciando pelo processo de fabricação quanto a variação do tipo de petróleo e da composição dos compósitos.

#### 4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia microscopia óptica (EDS) após imersão em petróleo

Foi realizado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) após imersão em petróleo de mar e de terra das 12 cerâmicas em estudo, com a variação da porcentagem de titânia (10%, 15% e 20%) e dos óxidos de terra rara (5%CeO<sub>2</sub>; 7%CeO<sub>2</sub>; 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Porém, só serão mostrados os resultados das amostras com 10% de TiO<sub>2</sub> e 7% de óxido de terra rara (Al10Ti7Ce e Al10Ti7Y), pois foram esses materiais que apresentaram melhores resultados de MEV, microdureza, densidade e porosidade de antes da imersão em petróleo bruto.

As Figuras 54 (a) e (b) exibem as micrografias do compósito cerâmico com 10% em massa de TiO<sub>2</sub> e com 7% em massa de CeO<sub>2</sub> do grupo AlTiCe, nota-se que o compósito em contato com petróleo de mar (a) e terra (b), obtiveram comportamentos semelhantes, sendo conclusivo devido à pouca alteração das micrografias, como também no comportamento mecânico referente à microdureza, que teve pouca alteração, contudo na Figura 54 (b) é perceptível uma maior impregnação do petróleo, e algumas áreas porosas, indicando que neste compósito o petróleo afetou ligeiramente suas propriedades.

Figura 54 - Micrografia do compósito Al10Ti7Ce após imersão em petróleo por 365 dias. (a) petróleo de mar e (b) petróleo de terra.



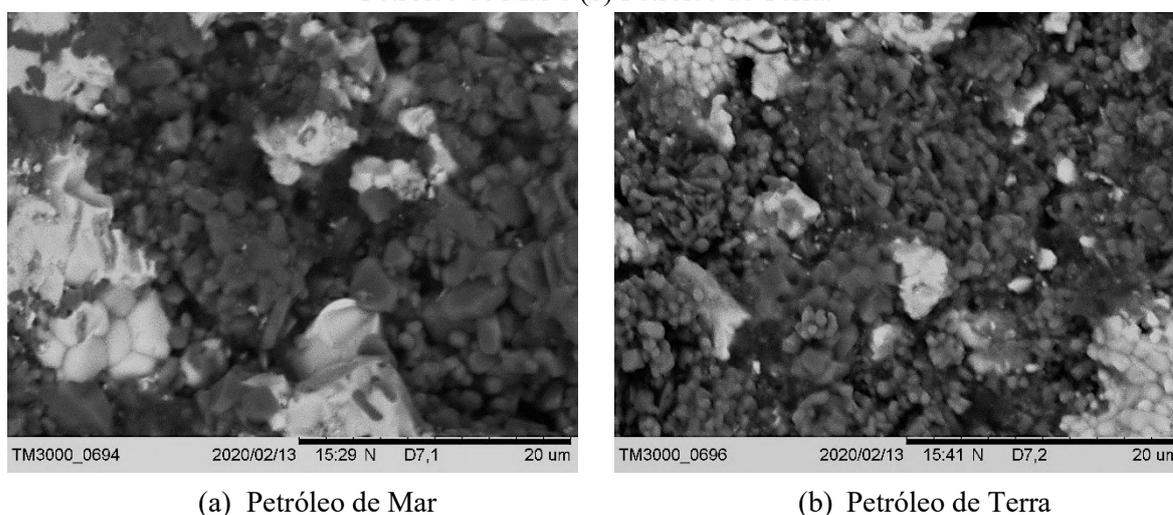
(a) Petróleo de Mar

(b) Petróleo de Terra

Fonte: A Autora, 2020.

A Figura 55 mostra a micrografia para o compósito com 10% em massa de  $\text{TiO}_2$  com 7% em massa de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  do grupo AlTiY nela é possível observar que na Figura 55 (b) uma coloração mais forte e grãos com distribuição mais homogêneo, enquanto na Figura 55 (a) observa-se grãos de tamanhos grandes e presença de áreas porosas. Em concordância com o resultado de microdureza, o compósito que esteve em contato com petróleo de terra diminuiu menos a sua microdureza, isso pode ser explicado devido a impregnação do petróleo, que é observável em (b).

Figura 55 - Micrografia do compósito Al10Ti7Y após imersão em petróleo por 365 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.



Fonte: A Autora, 2020.

Diante de todos os resultados de MEV e microdureza Vickers, conclui-se que o petróleo de mar altera mais as propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos AlTiCe e AlTiY em todas as composições (10, 15 e 20% em massa de  $\text{TiO}_2$ ) no que se refere variação da microdureza.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

### 4.4.1 Aspersão térmica

Entre os compósitos cerâmicos desenvolvidos e estudados, os materiais que obtiveram melhores resultados, como também os possíveis de comparação em relação a outros revestimentos desenvolvidos pelo Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE foram então escolhidos apenas 2 dos 12 compósitos cerâmicos desenvolvidos nesta pesquisa para a realizar o processo de aspersion térmica, são eles: Al10Ti7Ce = 83% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% de  $\text{TiO}_2$ , 7% de  $\text{CeO}_2$  e Al10Ti7Y = 83% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% de  $\text{TiO}_2$ , 7% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

A aspersão térmica foi realizada com os dois tipos de compósitos, com a aplicação do *bond coat* e com variação na temperatura de pré-aquecimento do substrato como mostra a Tabela 26.

Tabela 26 - Parâmetros das deposições

<b>Amostras</b>	<b>Composição</b>	<b><i>Bond coat</i></b>	<b>Temperatura de pré-aquecimento</b>
<b>Ce1</b>	Al10Ti7Ce	<b>SIM</b>	150°C
<b>Ce2</b>	Al10Ti7Ce	<b>SIM</b>	250°C
<b>Y1</b>	Al10Ti7Y	<b>SIM</b>	150°C
<b>Y2</b>	Al10Ti7Y	<b>SIM</b>	250°C

Fonte: A Autora, 2020.

Não foi realizado a aspersão térmica sem o *bond coat*, pois a literatura (ARAÚJO, 2015; SOUSA, 2018) mostrar que revestimentos cerâmicos são mais eficientes quando aplicado uma camada de ligação entre o substrato e o revestimento do que os revestimentos sem o *bond coat*.

#### 4.4.2 Rugosidade

Antes do processo de aspersão térmica das chapas metálicas, foi necessário fazer a preparação das superfícies dos substratos através do jateamento abrasivo. Após este jateamento, foi verificada a rugosidade das superfícies, por ser um parâmetro importante na aspersão, e verificar se a rugosidade está na faixa ideal para o processo,  $7 \leq Ra \leq 13 \mu\text{m}$  e  $50 \leq Ry \leq 65 \mu\text{m}$ . Os resultados estão apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Resultados da medição da rugosidade após jateamento abrasivo.

<b>Amostra</b>	<b>Amostra</b>	<b>Ra(<math>\mu\text{m}</math>)</b>		<b>Ry(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
		<b>Média</b>	<b>Desv. Pad</b>	<b>Média</b>	<b>Desv. Pad</b>
<b>CHAPA</b>	1	8,28	0,10	50,09	0,15
	2	12,13	0,24	58,08	13,57
	3	7,32	1,48	59,20	13,20
	4	10,00	0,72	58,24	16,05
	5	9,93	0,40	55,51	4,89
	6	9,10	0,32	55,90	8,87
<b>TARUGO</b>	1	7,87	1,56	60,22	8,63
	2	7,20	0,98	59,79	7,88
	3	8,96	1,05	56,37	9,72
	4	8,17	0,76	54,43	5,43
	5	7,08	0,55	59,57	4,97
	6	7,67	1,34	58,32	12,52

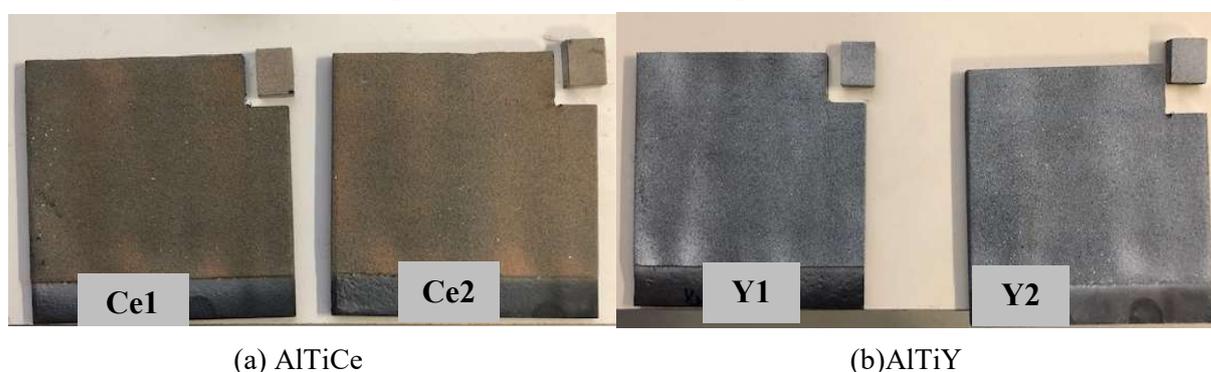
Fonte: A Autora, 2020.

As medições apresentadas na Tabela 27 mostram que a superfície foi preparada de forma adequada, observada pelas faixas de rugosidade  $R_a$  e  $R_y$  dos substratos, sendo que de acordo com Paredes (2012) os valores facilitam uma boa aderência revestimento/substrato.

#### 4.4.3 Deposições

Na Figura 56, observa-se o aspecto visual dos corpos de prova após aplicação dos revestimentos por aspersão térmica.

Figura 56 - Superfície dos revestimentos depositados nas chapas



Fonte: A Autora, 2020.

Os revestimentos depositados não apresentaram trincas superficiais nem salpicos de grande tamanho. A espessura atingida para o *bond coat* foi de 100 à 200  $\mu\text{m}$  conseguida após 4 passes; e para a camada cerâmica entre 200 à 300  $\mu\text{m}$ , alcançada após 6 passes.

#### 4.4.4 Ensaio de Aderência

O ensaio de aderência foi realizado em 4 tipos de materiais com variações em suas composições e nas temperaturas de pré-aquecimento como mostrado anteriormente na Tabela 26. A Tabela 28 mostra os resultados deste ensaio, com as tensões de ruptura para cada corpo de prova, como também o tipo de falha sofrido por cada um.

Tabela 28 - Resultados ensaio de aderência

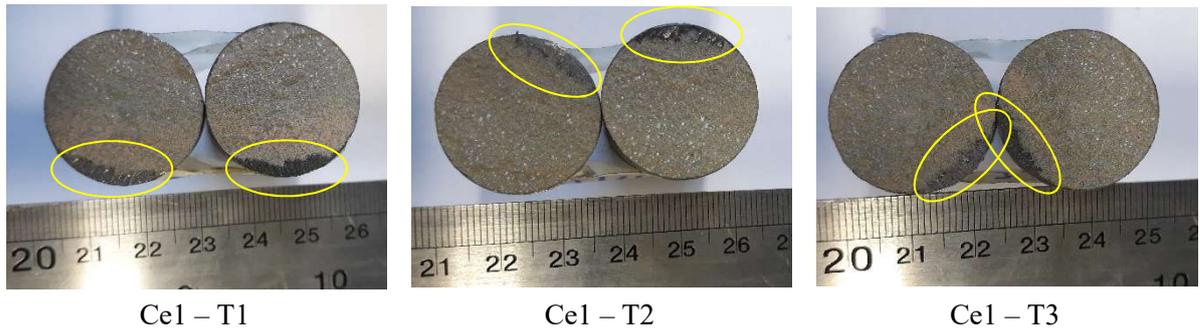
<b>Amostra</b>	<b>Tensão de Ruptura (MPa)</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Modo de falha</b>
<b>Cola</b>	28,41			Teste somente com a cola
<b>Cola</b>	37,43	36,35	7,27	Teste somente com a cola
<b>Cola</b>	43,2			Teste somente com a cola
<b>Ce1 - T1</b>	17,43			Coesiva (interlamelar) parcialmente no adesivo (cola)
<b>Ce1 - T2</b>	20,4	20,72	3,29	Coesiva (interlamelar) parcialmente no adesivo (cola)
<b>Ce1 - T3</b>	24,32			Coesiva (interlamelar) parcialmente no adesivo (cola)
<b>Ce2 - T1</b>	26,63			Totalmente coesivo
<b>Ce2 - T2</b>	25,3	26,03	3,37	Coesiva (interlamelar) parcialmente no adesivo (cola)
<b>Ce2 - T3</b>	26,17			Totalmente coesivo
<b>Y1 - T1</b>	16,48			Totalmente coesivo
<b>Y1 - T2</b>	21,76	20,18	2,08	Totalmente coesivo
<b>Y1 - T3</b>	22,3			Totalmente coesivo
<b>Y2 - T1</b>	20,43			Totalmente coesivo
<b>Y2 - T2</b>	20,75	20,20	0,69	Totalmente coesivo
<b>Y2 - T3</b>	19,42			Totalmente coesivo

Fonte: A Autora, 2020.

Através da Tabela 28, é possível verificar que o tipo de falha foi predominantemente coesivo, falha que ocorre no interior do revestimento, ou seja, entre as lamelas, também dito interlamelar.

A Figura 57 mostra as amostras Ce1 (Al<sub>10</sub>Ti<sub>7</sub>Ce com *bond coat* e pré-aquecimento de 150°C) após os ensaios de aderência, nestas podem ser vistos que a falha foi mista, ou seja, ocorreu na interface do revestimento cerâmico e o *bond coat* de forma mista entre falha adesiva (circuladas em amarelo) e coesiva.

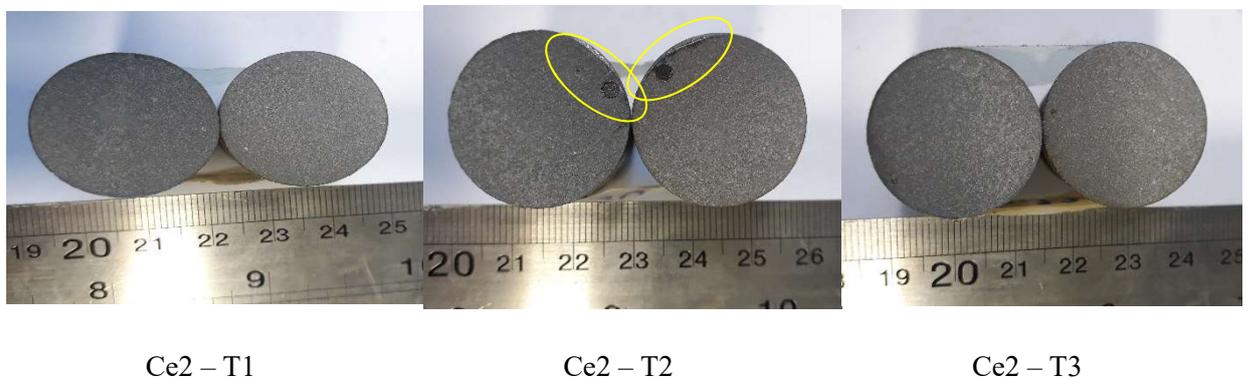
Figura 57 - Amostras do experimento Ce1 após ensaio de aderência



Fonte: A Autora, 2020.

Na Figura 58 é exposto as amostras do experimento Ce2 ( $\text{Al}_{10}\text{Ti}_7\text{Ce}$ , com *bond coat* e com pré-aquecimento de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) e é possível verificar que a falha predominante foi a coesiva mostrando que a temperatura de pré-aquecimento de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  gerou resultados melhores que as amostras Ce1 – com pré-aquecimento do substrato de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , pois a falha interlamelar com tensão de ruptura mais alta significa que o revestimento apresentou maior coesão.

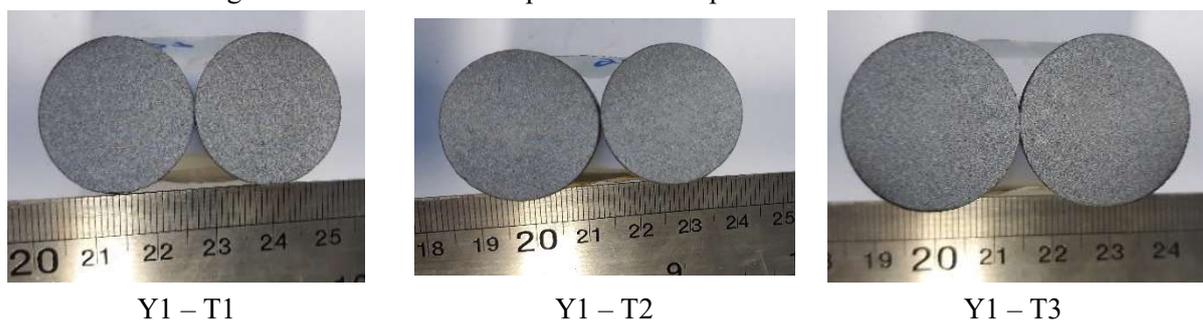
Figura 58 - Amostras do experimento Ce2 após ensaio de aderência



Fonte: A Autora, 2020.

Nas Figuras 59 e 60, são vistas as amostras do experimento Y1 ( $\text{Al}_{10}\text{Ti}_7\text{Y}$ , com *bond coat* e com pré-aquecimento de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) e Y2 ( $\text{Al}_{10}\text{Ti}_7\text{Y}$ , com *bond coat* e com pré-aquecimento de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) e é possível verificar que a falha predominante foi a coesiva tanto para Y1 como para Y2 mostrando que a variação da temperatura de pré-aquecimento não influenciou na aderência desse material.

Figura 59 - Amostras do experimento Y1 após ensaio de aderência



Fonte: A Autora, 2020.

Figura 60 - Amostras do experimento Y2 após ensaio de aderência



Fonte: A Autora, 2020.

Em geral, os valores obtidos para um revestimento cerâmico de um compósito experimental são adequados e comparando os resultados do teste de aderência dos dois tipos de revestimentos desenvolvidos ( $\text{Al}_{10}\text{Ti}_7\text{Ce}$  e  $\text{Al}_{10}\text{Ti}_7\text{Y}$ ), é possível verificar que as amostras do material revestido com  $\text{Al}_{10}\text{Ti}_7\text{Y}$ , apresentaram melhores resultados, por obter o modo de falha totalmente foi coesiva.

A Tabela 29 mostra a comparação do revestimento desenvolvido nesta pesquisa (Y1 -  $\text{Al}_{10}\text{Ti}_7\text{Y}$  com pré-aquecimento de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) com os desenvolvidos nos trabalhos de Araújo (2015) -  $\text{Al}_{10}\text{Zr}_7\text{Y}$  - sem *bond coat* e com pré-aquecimento de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  e Sousa (2018) -  $\text{Zr}_{10}\text{Ti}_8\text{Y}$  com pré-aquecimento de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 29 - Resultados do ensaio de aderência

Revestimento	<i>Bond coat</i>	Pré-aquecimento ( $^\circ\text{C}$ )	Tensão de ruptura (MPa)	Modo de falha
Y1 - $\text{Al}_{10}\text{Ti}_7\text{Y}$	SIM	$150\text{ }^\circ\text{C}$	20,18	Totalmente coesivo
$\text{Zr}_{10}\text{Ti}_8\text{Y}$	SIM	$150\text{ }^\circ\text{C}$	14,35	Mista - adesiva e coesiva
$\text{Al}_{10}\text{Zr}_7\text{Y}$	NÃO	$150\text{ }^\circ\text{C}$	8,14	Mista - adesiva e coesiva

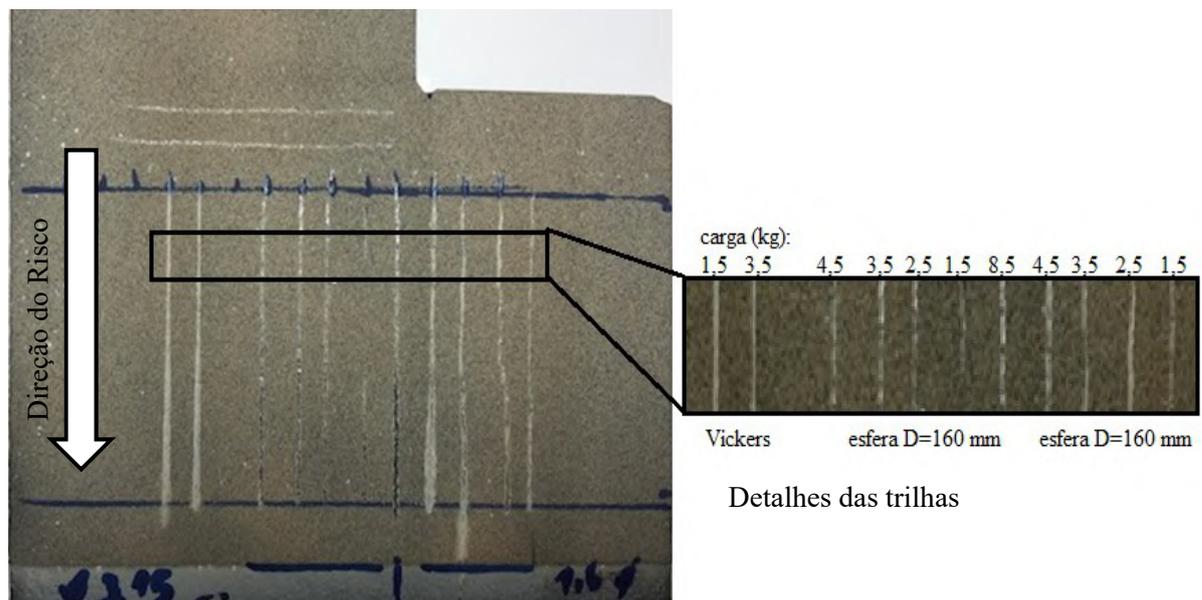
Fonte: A Autora, 2020.

Analisando a Tabela 29, é possível verificar que o revestimento cerâmico Al10Ti7Y obteve maior tensão de ruptura com 20,18 MPa, com modo de falha totalmente coesivo, o que significa que o revestimento apresentou maior coesão que os outros dois revestimentos comparativamente. Ainda na comparação, verifica-se que os compósitos sem a camada *Bond coat* (Al10Zr7Y) obtiveram os piores resultados quanto a tensão de ruptura (8,14 MPa) como o modo de falha (Mista). Confrontando os revestimentos cerâmicos Y1 - Al10Ti7Y e Zr10Ti8Y, constata que utilizando a Matriz cerâmica de Alumina ao invés de Zircônia, o revestimento apresenta maior tensão de ruptura e com isso maior coesão.

#### 4.4.5 Teste de riscamento

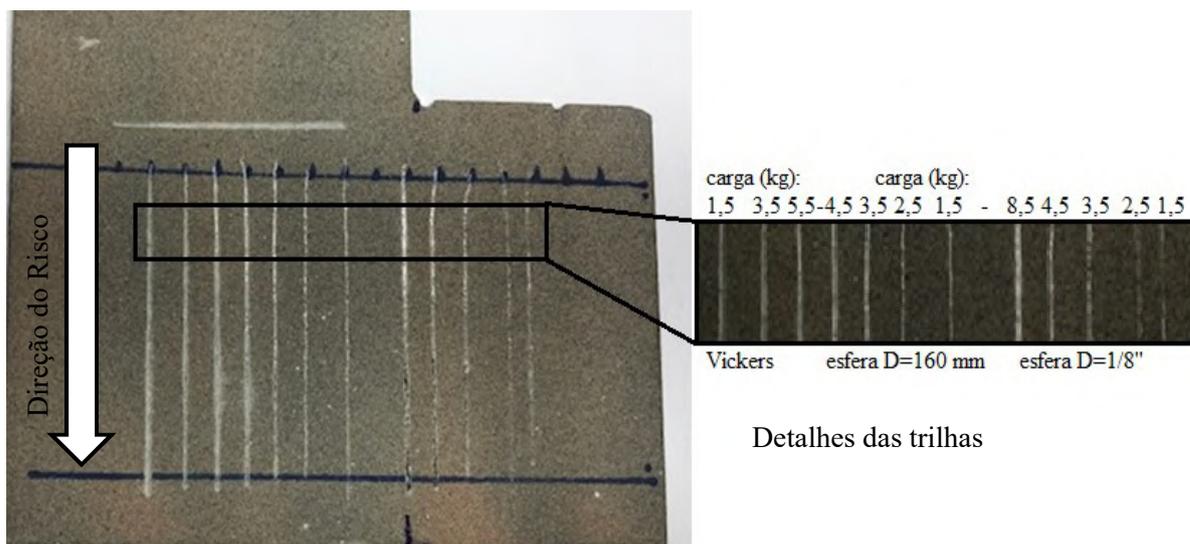
O teste de riscamento foi realizado nos 4 tipos de revestimentos (Ce1, Ce2, Y1, Y2) com os 3 indentadores, como é mostrado nas Figuras 61 – 64.

Figura 61 - Amostra do experimento Ce1 após o teste de riscamento.



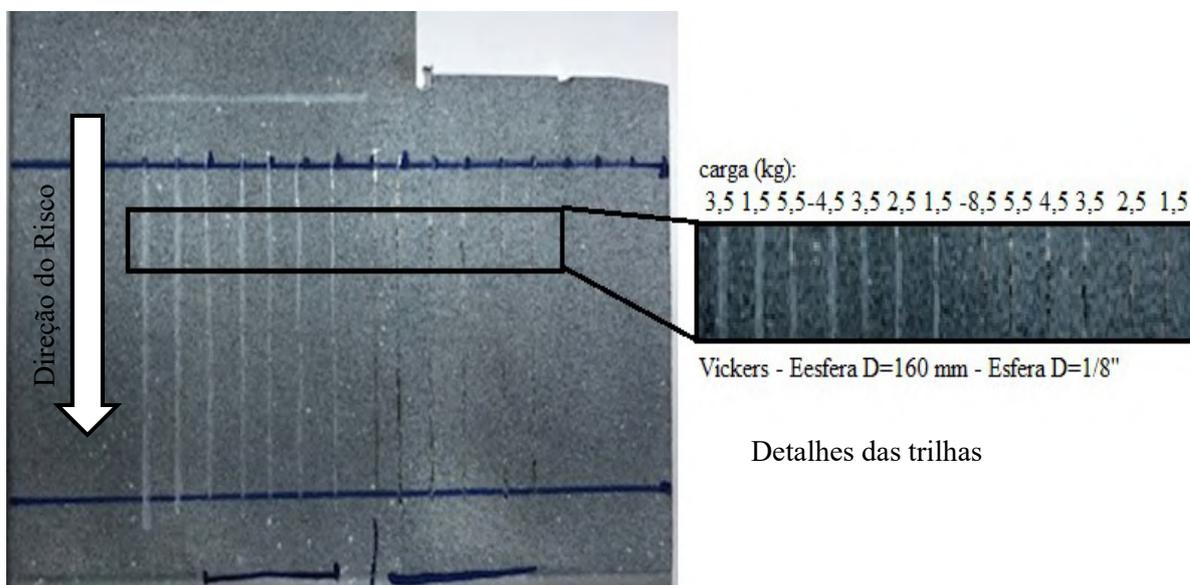
Fonte: A Autora, 2020.

Figura 62 - Amostra do experimento Ce2 após o teste de riscamento



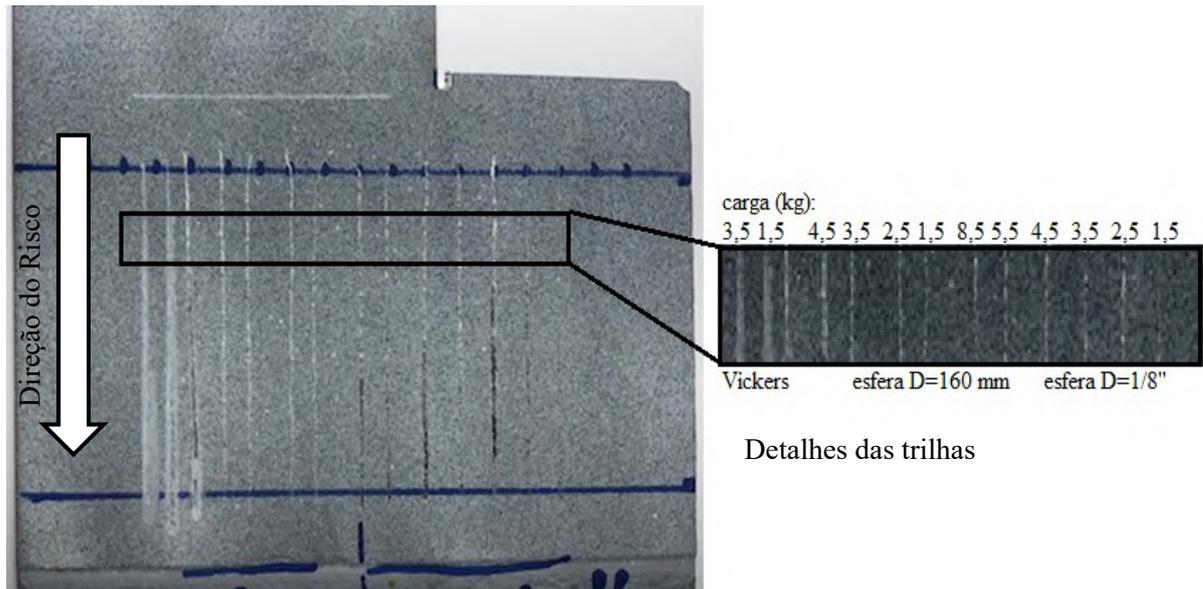
Fonte: A Autora, 2020.

Figura 63 - Amostra do experimento Y1 após o teste de riscamento



Fonte: A Autora, 2020.

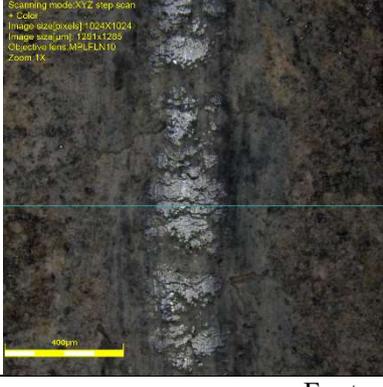
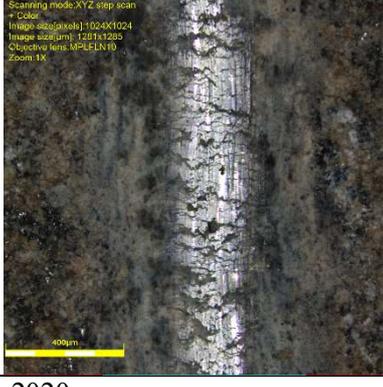
Figura 64 - Amostra do experimento Y2 após o teste de riscamento



Fonte: A Autora, 2020.

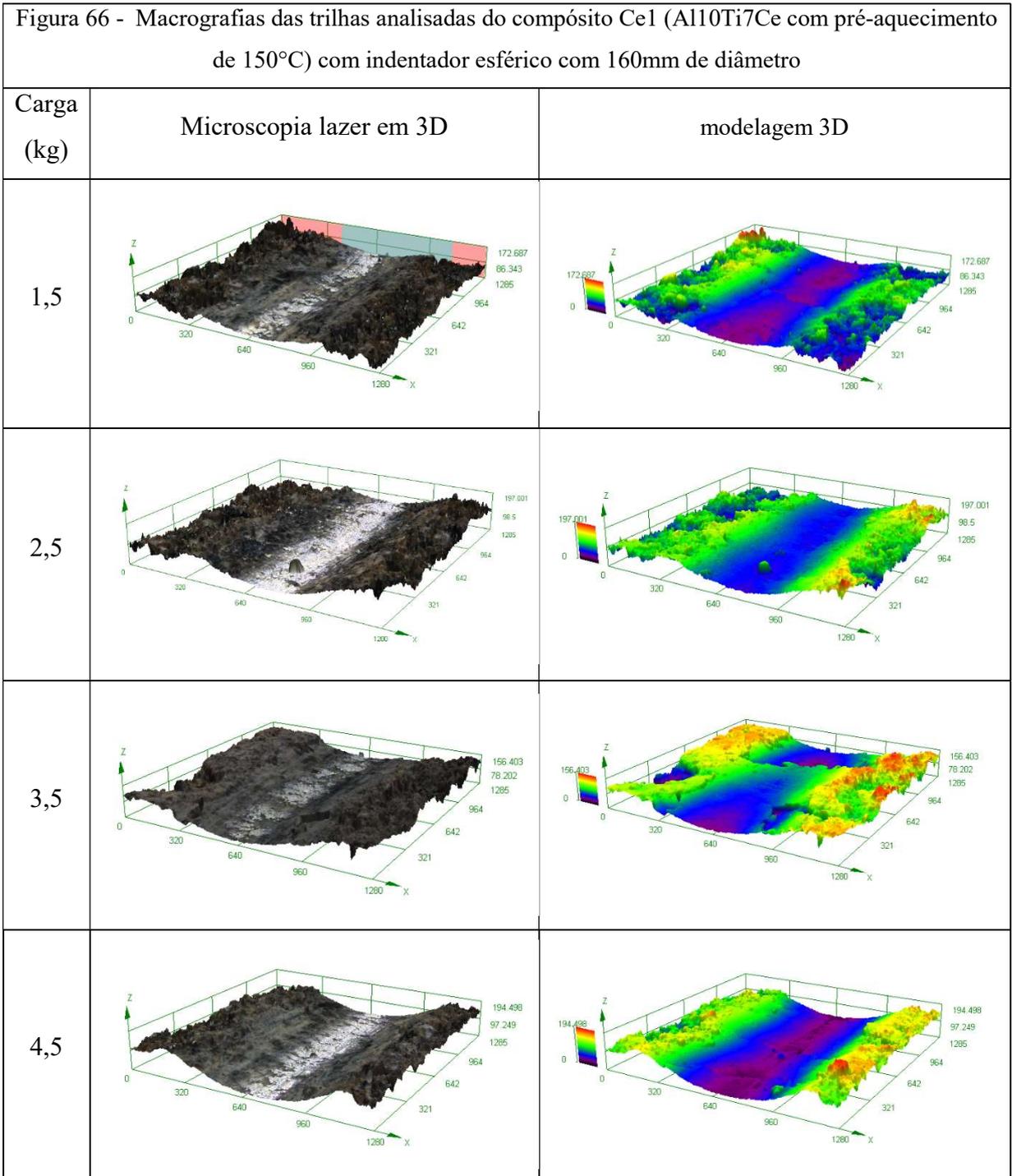
Após a realização do riscamento, foi feita a identificação dos mecanismos de desgastes por inspeções visuais e com ajuda de um microscópio confocal em cada risco, com o intuito qualitativo para observar quais revestimentos teve melhor desempenho tribológico, as quais são mostradas nas Figuras 65 a 84. Em todos os resultados que serão discutidos, considerou-se o material com pior aderência àquele que foi mais facilmente riscado e penetrado, enquanto que o revestimento que menos apresentou essa falha, com melhor aderência.

A Figuras 65 a 69 refere-se a amostra Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C); e as Figuras 70 a 74 à Ce2(Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C); enquanto as Figuras 75 a 79 expõem os resultados dos compósitos Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) e as Figuras 80 a 84 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C).

Figura 65 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro			
Carga (kg)	Perfil em 2D		Carga (kg)
1,5			2,5
3,5			4,5

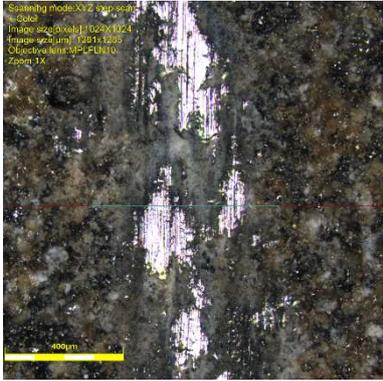
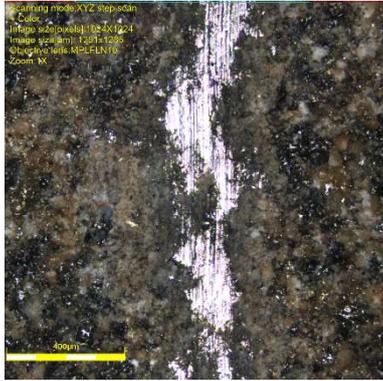
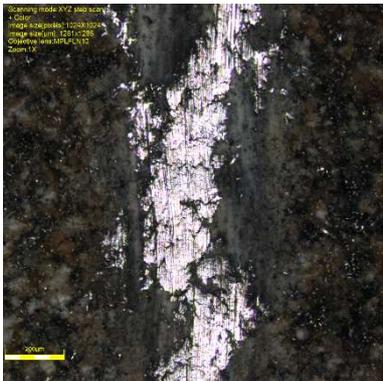
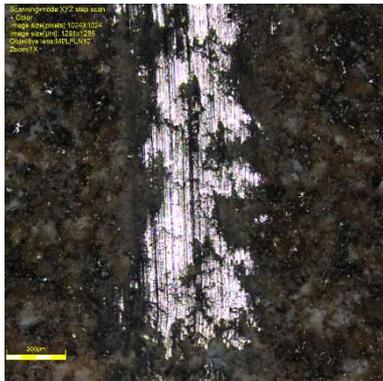
Fonte: A Autora, 2020.

Analisando a Figura 65, com a imagem do perfil em 2D dos riscamentos, verifica-se que com o aumento da carga o tipo de deformação ocorrida progride de uma deformação dúctil (carga de 1,5kg) para uma deformação frágil (carga de 4,5kg) em que se constata o aumento das trincas com o aumento da carga, detalhado por Stachowiak e Batchelor (2014). Na imagem do riscamento com a aplicação da carga 1,5 kg é possível verificar deslizamento moderado de material devido ao escoamento plástico, no entanto, na imagem do riscamento com a aplicação da carga 4,5 kg verifica-se trincas e destacamento de material.



Fonte: A Autora, 2020.

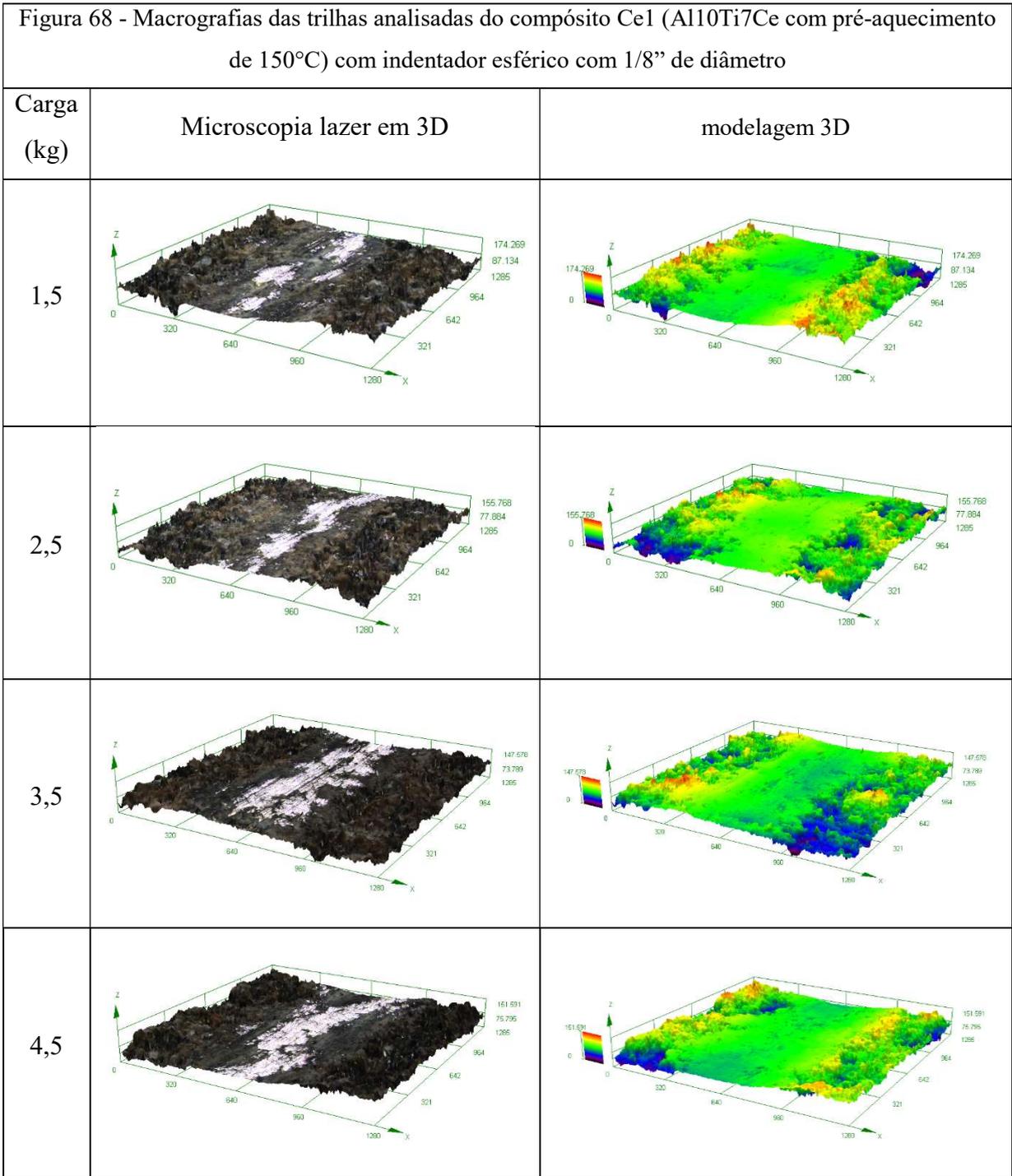
A Figura 66 mostra a microscopia confocal das trilhas analisadas do compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C) utilizando o indentedor esférico com 160mm de diâmetro com variação de carga aplicada de 1,5kg a 4,5 kg. Afere-se nesta análise que quanto maior a carga aplicada maior é a profundidade de penetração, que está diretamente ligada a retirada de material podendo ser conferida também na Tabela 30, exposta na 126.

Figura 67 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré- aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro			
Carga (kg)	Perfil em 2D		Carga (kg)
1,5			2,5
3,5			4,5

Fonte: A Autora, 2020.

Conferindo o perfil em 2D, das trilhas do compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C) utilizando o indentador esférico com 1/8” de diâmetro, da Figura 67, nota-se que quando a carga aplicada aumenta, mais material é retirado mostrando a trilha mais definida. O tipo de deformação encontrada foi a dúctil, pois é visualizada deslizamentos do material e não trincas.

As macrografias das trilhas realizadas no compósito Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C) com o indentador esférico de 1/8” de diâmetro com variação de carga aplicada de 1,5kg a 4,5 kg, é mostrado na Figura 68.

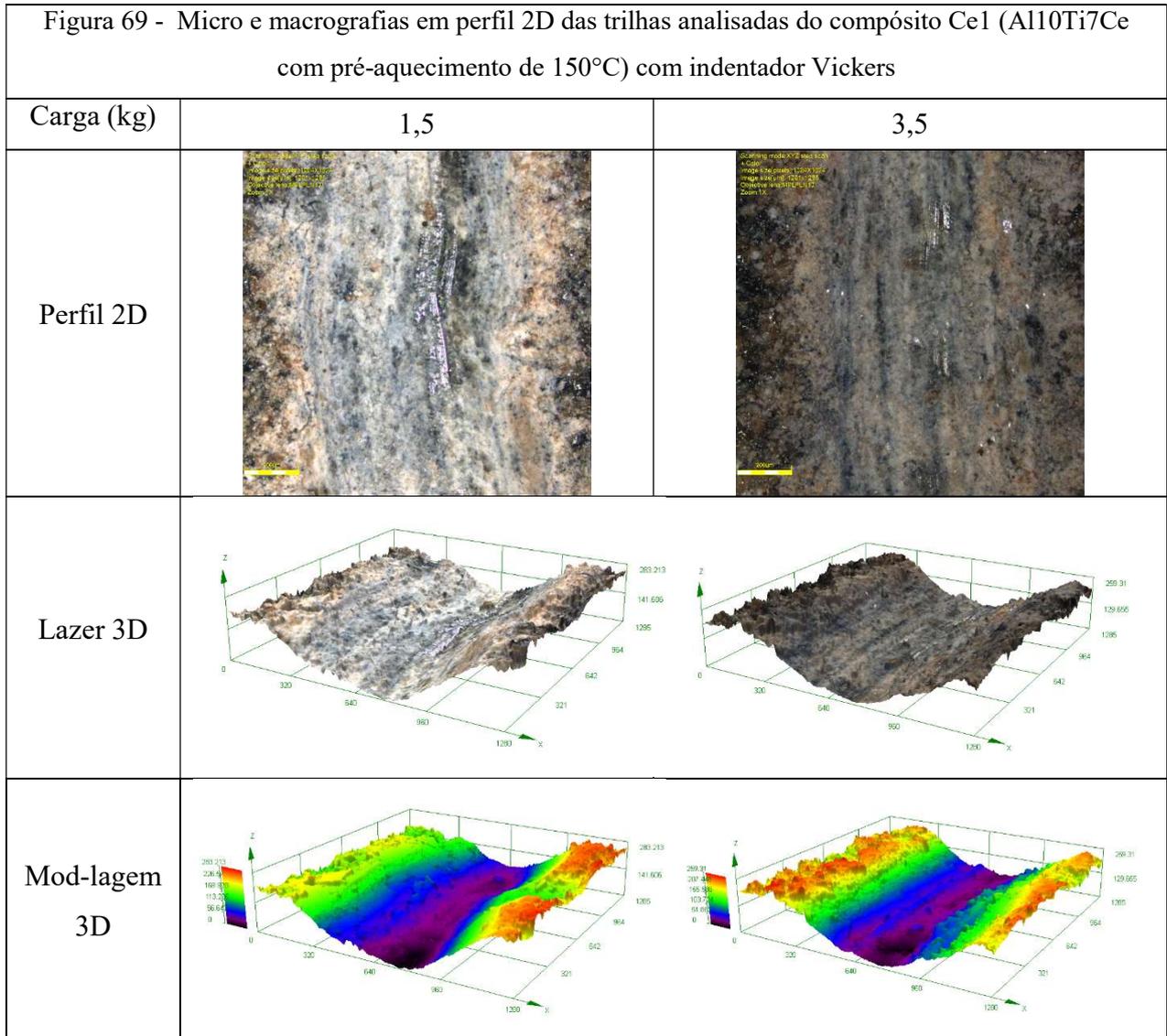


Fonte: A Autora, 2020.

Analisando-se a Figura 68, observa-se resultados semelhantes, pois quanto maior a carga aplicada mais definida fica o risco e maior é a profundidade de penetração, descrita na Tabela 30 (exposta na página 126), porém fazendo um comparativo das imagens das Figuras 65 e 68, verifica-se que o riscamento foi mais profundo e definido quando utilizado o indentador de menor diâmetro, ou seja, o indentador com 160  $\mu$ m.

Como o indentador tipo Vickers tem formato de pirâmide de base quadrada, com ponta com cantos vivos espera-se que o riscamento tenha uma penetração maior que os indentadores

com formato de cunha esférica. Isso pode ser visto através das imagens retratadas na Figura 69 e pela Tabela 30.



Fonte: A Autora, 2020.

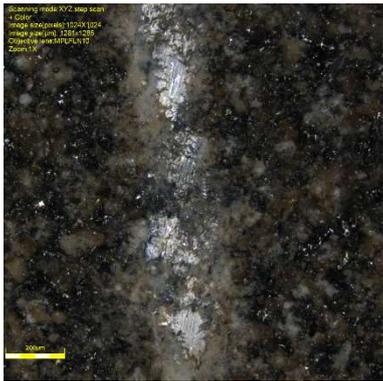
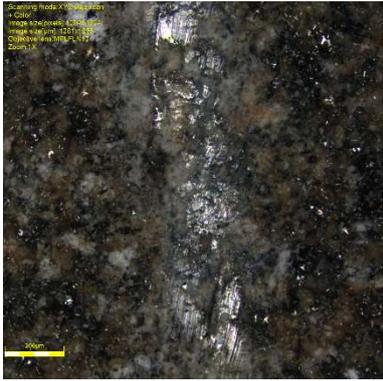
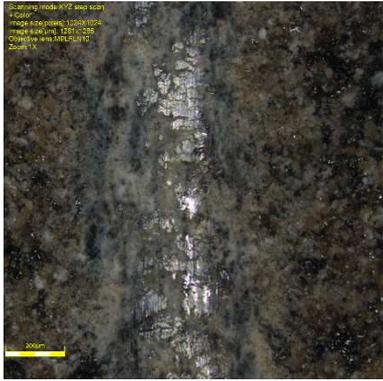
Tabela 30 - Tabela comparativa das profundidades (µm) de penetração em Ce1 em relação ao tipo de indentador e carga aplicada

<b>Compósito cerâmico Ce1 (Al10ti7Ce com pré-aquecimento de 150°C)</b>				
<b>Tipo de indentador</b>	<b>Carga (kg)</b>			
	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>3,5</b>	<b>4,5</b>
<b>160 mm</b>	62,50	78,22	90,86	116,69
<b>1/8"</b>	40,59	26,84	26,87	34,78
<b>Vickers</b>	190,81	—	207,31	—

Fonte: A Autora, 2020.

Ao longo da análise das Figuras 65 a 69 e da Tabela 30, observa-se que o riscamento mais profundo e definido foi quando se utilizou o indentador de Vickers, seguido do indentador com diâmetro de 160 mm, mostrando que quanto menor o raio de arredondamento ou mais pontiagudo, maior a penetração.

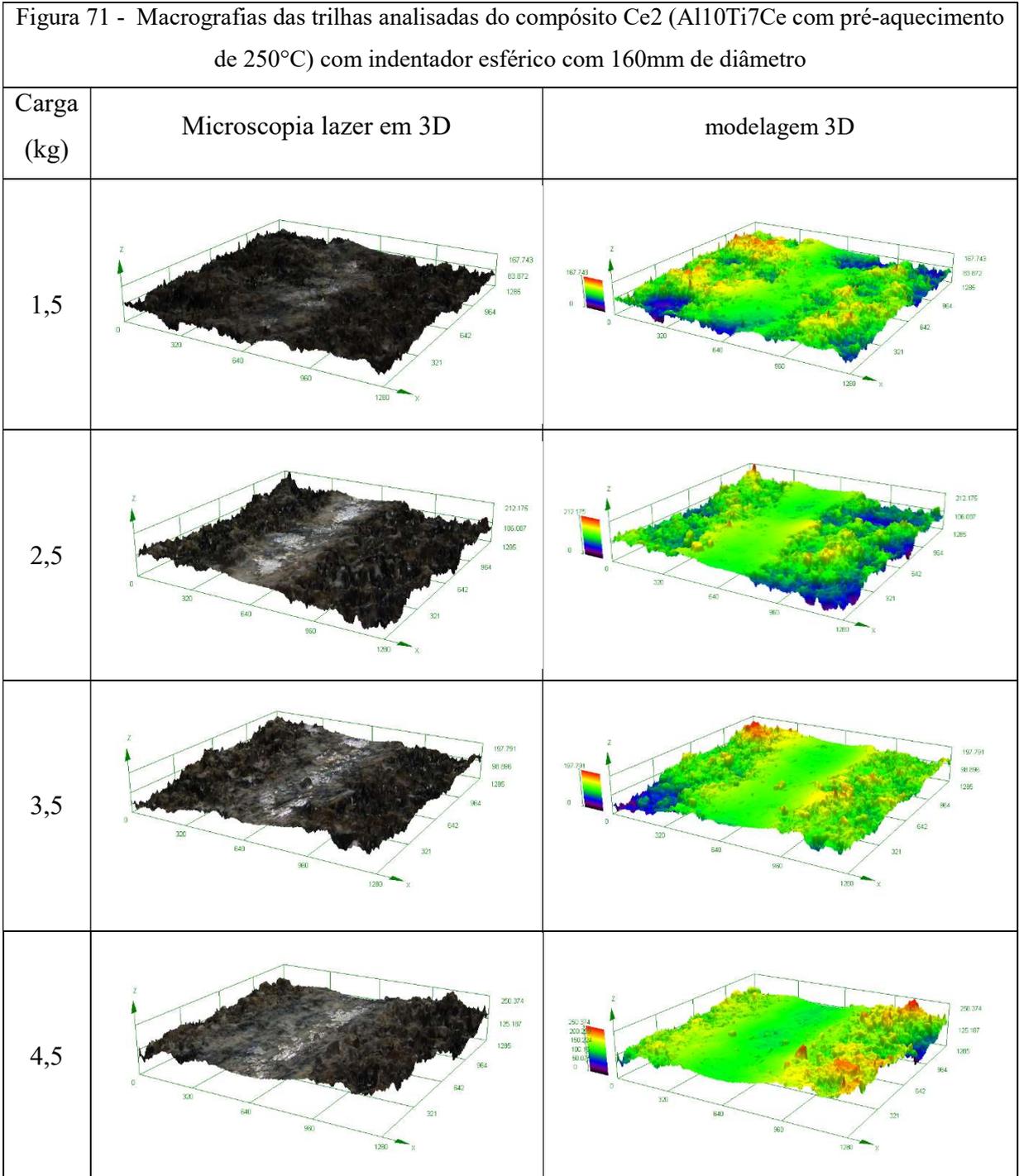
A Figura 70 apresenta as imagens do perfil em 2D dos riscamento da amostra Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250 °C), e verifica-se que com o aumento da carga o tipo de deformação ocorrida progride de uma deformação dúctil (carga de 1,5kg) para uma deformação frágil (carga de 4,5kg) em que é possível verificar trincas no material como ocorrido na amostra Ce1.

Figura 70 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro			
Carga (kg)	Perfil em 2D		Carga (kg)
1,5			2,5
3,5			4,5

Fonte: A Autora, 2020.

A Figura 71 mostra a microscopia confocal das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) utilizando o indentador esférico com 160mm de diâmetro e com de carga aplicada variando de 1,5kg a 4,5 kg. Nota-se que quanto maior a carga

aplicada maior é a profundidade de penetração, como ocorreu em Ce1, e está diretamente ligada a retirada de material podendo ser conferida também na Tabela 31, exposto na página 131.

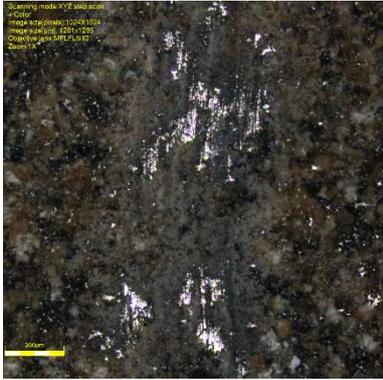
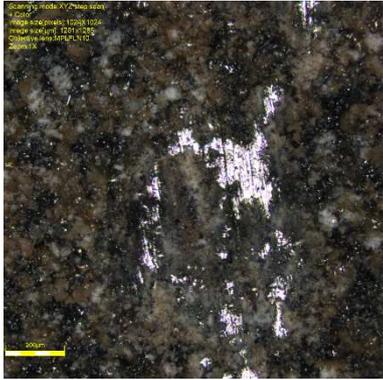
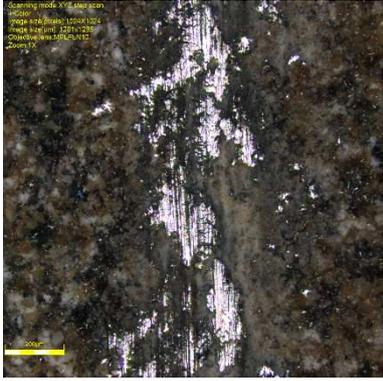
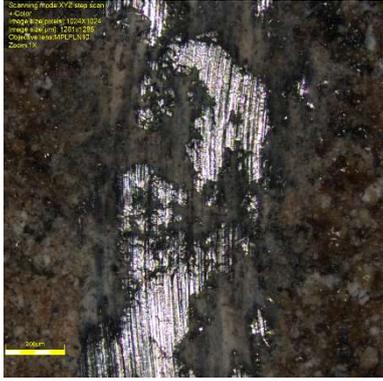


Fonte: A Autora, 2020.

A Figura 71 mostra a microscopia confocal das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) utilizando o indentador esférico com 160 mm de diâmetro e com de carga aplicada variando de 1,5kg a 4,5 kg. Nota-se que quanto maior a carga

aplicada maior é a profundidade de penetração, como ocorreu em Ce1, e está diretamente ligada a retirada de material podendo ser conferida também na Tabela 31, exposto na página 131.

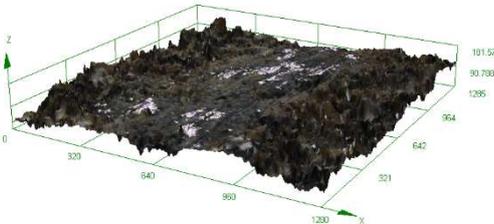
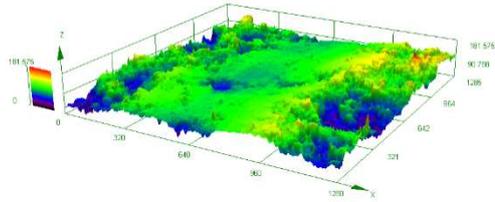
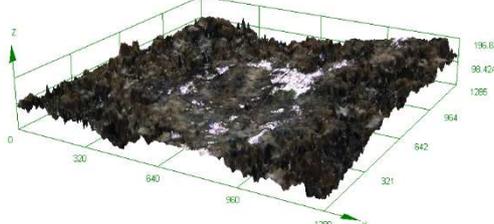
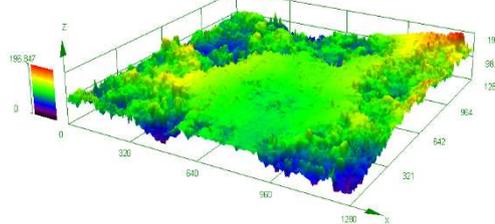
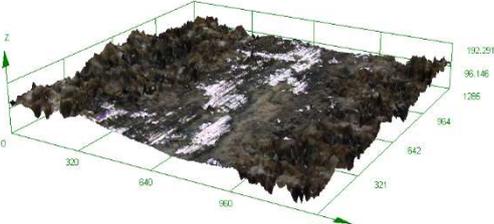
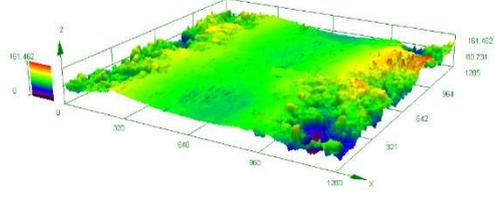
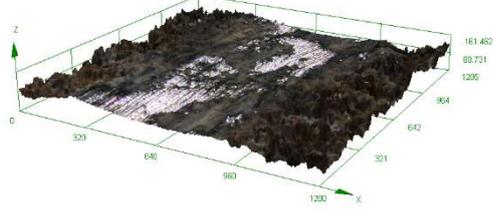
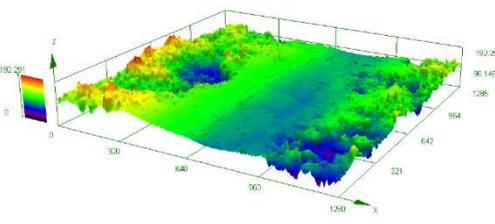
Conferindo o perfil em 2D, das trilhas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) utilizando o indentador esférico com 1/8” de diâmetro, da Figura 72, nota-se que quando a carga aplicada aumenta mais material é retirado mostrando a trilha mais definida. Com esse indentador o tipo de deformação encontrada foi a dúctil, pois é visualizada deslizaamentos do material e não trincas.

Figura 72 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro			
Carga (kg)	Perfil em 2D		Carga (kg)
1,5			2,5
3,5			4,5

Fonte: A Autora, 2020.

A microscopia confocal das trilhas realizadas no compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C), com o indentador esférico de 1/8” de diâmetro, com variação de carga aplicada de 1,5kg a 4,5 kg, é mostrado na Figura 73.

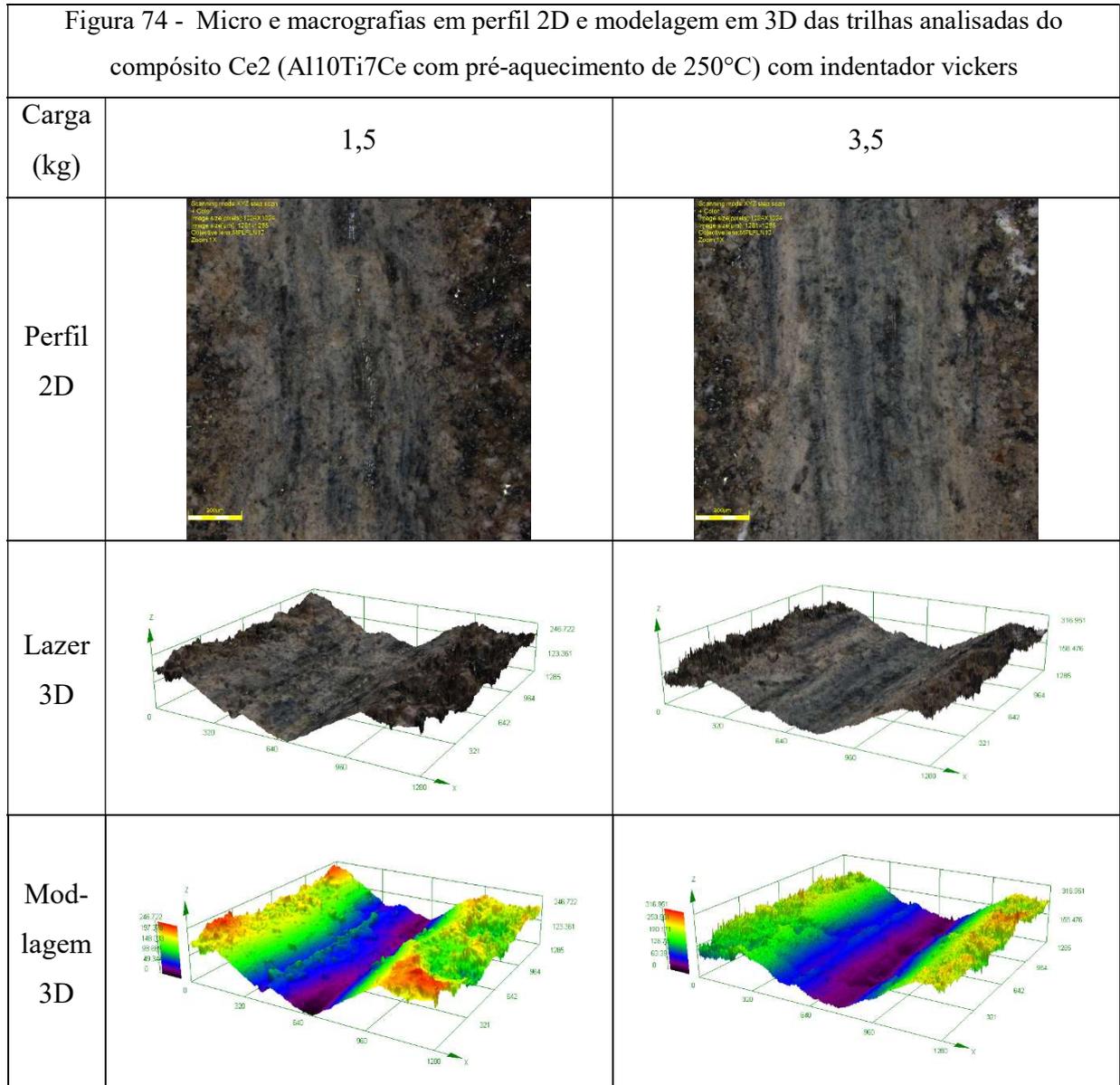
Figura 73 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro

Carga (kg)	Microscopia lazer em 3D	modelagem 3D
1,5		
2,5		
3,5		
4,5		

Fonte: A Autora, 2020.

Através da análise da Figura 73, observam-se resultados semelhantes aos das Figuras 66, 68, 69 e 71, ou seja, quanto maior a carga aplicada mais definida fica o risco e maior é a profundidade de penetração.

Verifica-se na Figura 74 que a profundidade de riscamento foi maior que as feitas com indentadores com formato de cunha esférica, podendo ser confirmada pela Tabela 31.



Fonte: A Autora, 2020.

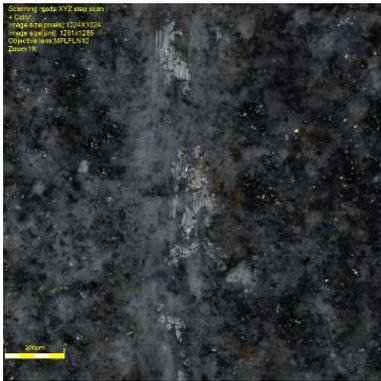
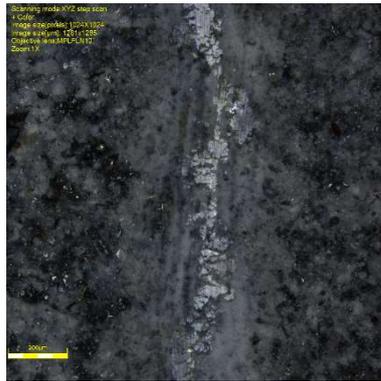
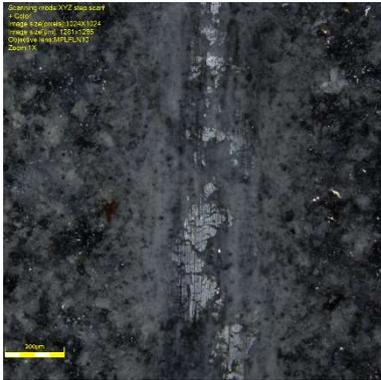
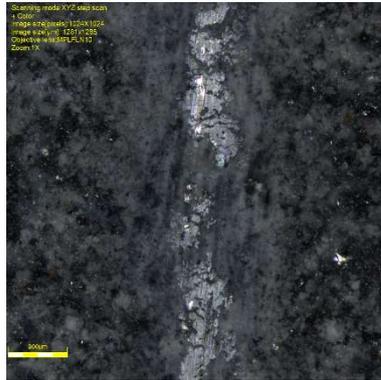
Tabela 31 - Tabela comparativa das profundidades (µm) de penetração em Ce2 em relação ao tipo de indentador e carga aplicada

<b>Compósito cerâmico Ce2 (Al10ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C)</b>				
tipo de indentador	Carga (kg)			
	1,5	2,5	3,5	4,5
<b>160 mm</b>	24,80	31,31	36,47	42,40
<b>1/8"</b>	32,63	34,97	37,59	27,68
<b>Vickers</b>	145,94	—	176,36	—

Fonte: A Autora, 2020.

Comparando os resultados dos compósitos Cerâmicos Ce1 e Ce2 é possível analisar a influência da temperatura de pré-aquecimento do substrato e é possível verificar que o compósito Ce2 ( $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) obteve profundidade de penetração menor e risco menos definido que o Ce1 ( $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) confirmando a premissa, encontrada na literatura, que uma temperatura de pré-aquecimento maior melhora a aderência do revestimento, dando mais resistência ao desgaste do material aspergido (ARAÚJO,2015; SOUSA,2018; SUCHARSKI,2016).

Ao longo da análise das Figuras 75 a 84 e das Tabelas 32 e 33, referentes aos materiais aditivados com óxido de ítrio Y1 e Y2 observa-se que o comportamento dos riscos se mantiveram análogos entre si e entre as amostras Ce1 e Ce2: quanto maior a carga maior a área do risco, maior a penetração, mais definido o risco fica e quanto menor for o raio de arredondamento do indentador maior a profundidade de penetração do risco.

Figura 75 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de $150^{\circ}\text{C}$ ) com indentador esférico com 160mm de diâmetro			
Carga (kg)	Perfil em 2D		Carga (kg)
1,5			2,5
3,5			4,5

Fonte: A Autora, 2020.

Analisando a Figura 75, através das imagens em perfil em 2D dos riscamento com variação de carga entre 1,5 e 4,5 kg, da amostra Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), verifica-se que com o aumento da carga o tipo de deformação ocorrida progride de uma

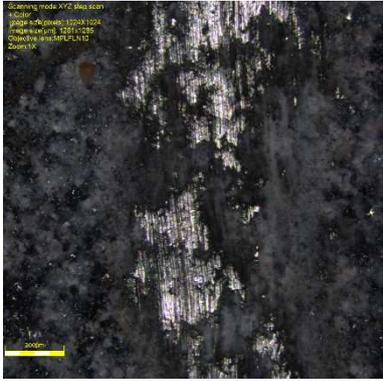
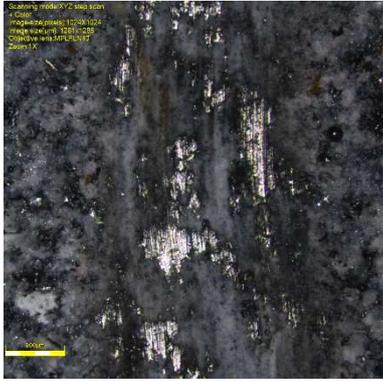
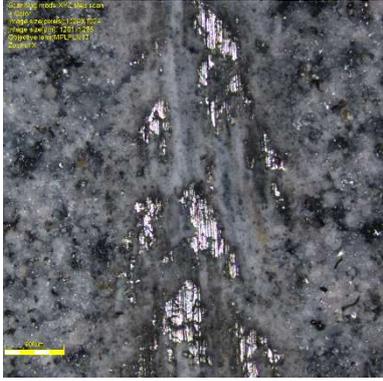
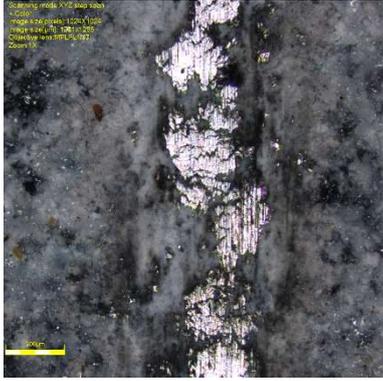
deformação dúctil (carga de 1,5kg) para uma deformação frágil (carga de 4,5kg), em que é possível verificar trincas no material detalhado, análogo as amostras Ce1 e Ce2, porém com penetração menor.

A Figura 76 mostra a microscopia confocal das trilhas analisadas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) utilizando o indentador esférico com 160 mm de diâmetro com variação de carga aplicada de 1,5kg a 4,5 kg. Através das imagens, afere-se que quanto maior a carga aplicada maior é a profundidade de penetração, que está diretamente ligada a retirada de material podendo ser conferida também na Tabela 32, localizado na página 136.

Figura 76 - Macrografias das trilhas analisadas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro		
Carga (kg)	Microscopia lazer em 3D	Modelagem 3D
1,5		
2,5		
3,5		
4,5		

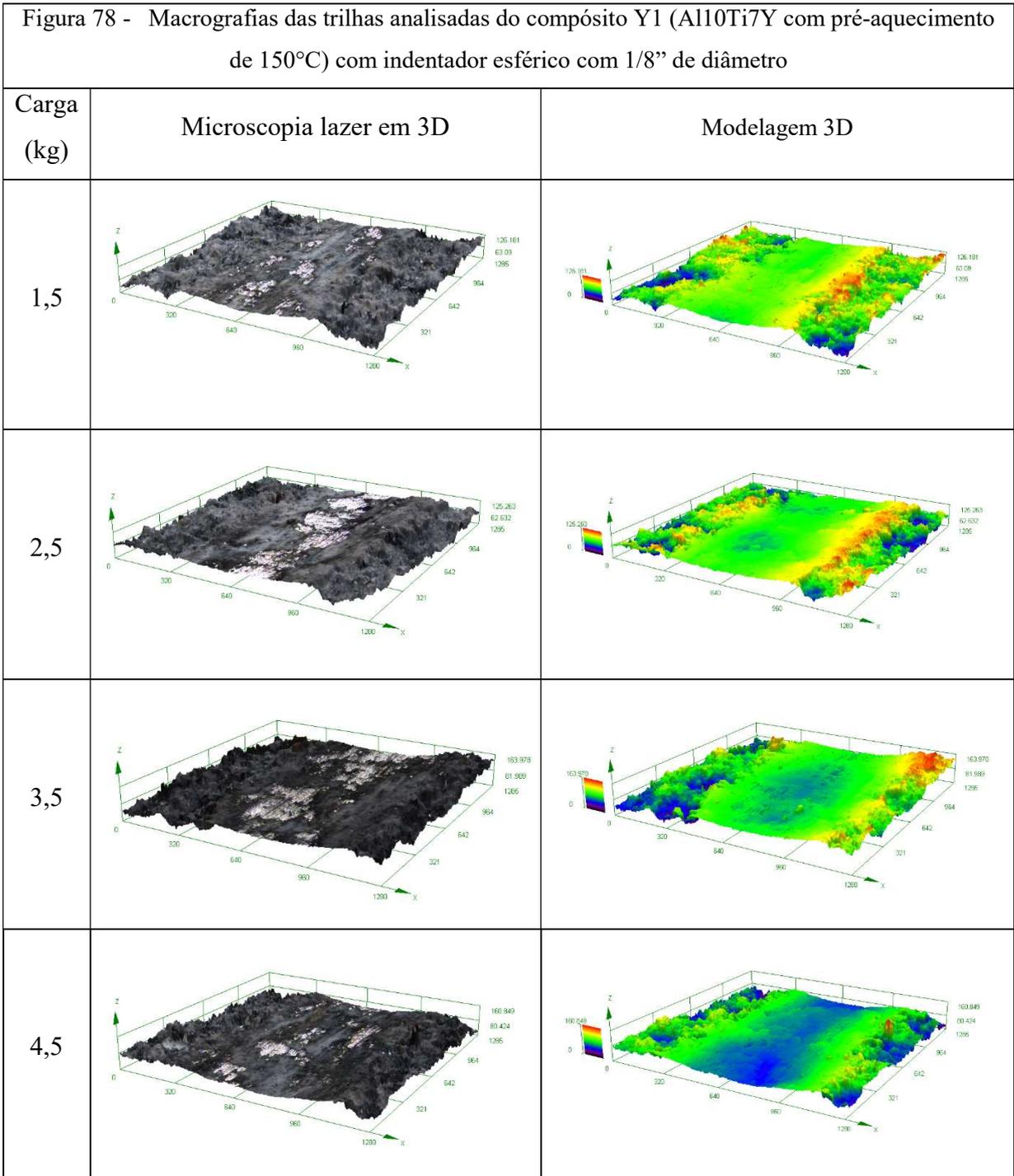
Fonte: A Autora, 2020.

O perfil em 2D das trilhas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) utilizando o indentador esférico com 1/8” de diâmetro é exposto na Figura 77, e pode-se notar que quanto maior a carga aplicada mais material é retirado mostrando a trilha mais definida. Com esse indentador o tipo de deformação progride de uma deformação dúctil (carga de 1,5kg), em que é visualizada deslizamentos do material, para uma deformação frágil (carga de 4,5kg) onde ocorre trincas.

Figura 77 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) com indentador esférico com 1/8” de diâmetro			
Carga (kg)	Perfil em 2D		Carga (kg)
1,5			2,5
3,5			4,5

Fonte: A Autora, 2020.

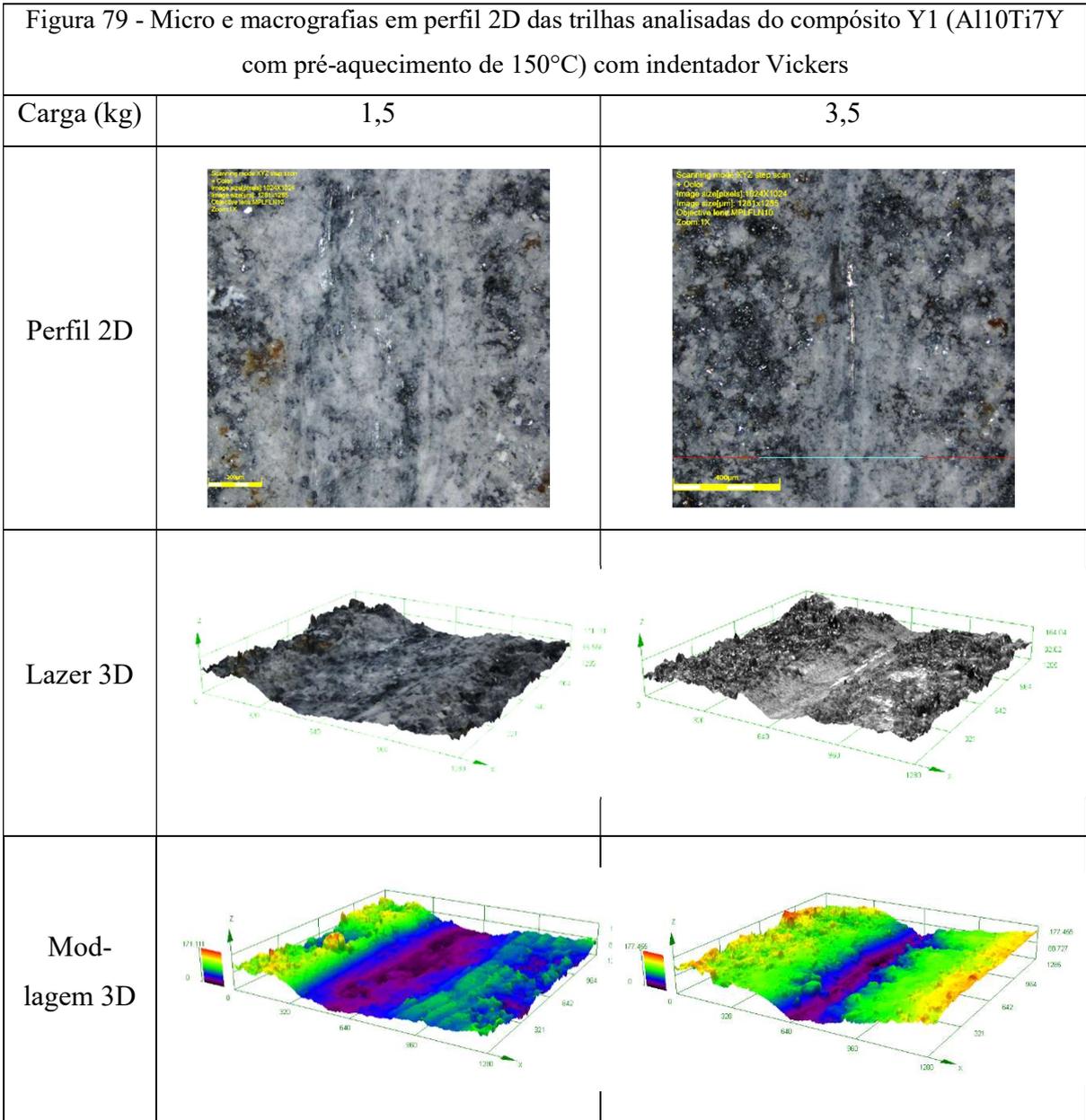
A microscopia confocal das trilhas realizadas no compósito Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C) com o indentador esférico de 1/8” de diâmetro, com variação de carga aplicada de 1,5kg a 4,5 kg, é mostrado na Figura 78.



Fonte: A Autora, 2020.

Através da análise da Figura 78, observa-se resultados semelhantes as amostras Ce1 e Ce2, pois quanto maior a carga aplicada mais definida fica o risco e maior é a profundidade de penetração, e quando comparada com os valores da Tabela 32 com indentador com 160 mm de diâmetro verifica-se que o riscamento foi menos profundo e menos definido.

A penetração ocasionada pelo indentador Vickers nas amostras Y1, Figura 79, foi muito maior que quando utilizada indentadores esféricos, e isso pode ser também conferido através dos valores das profundidades de penetração exposto Tabela 32.



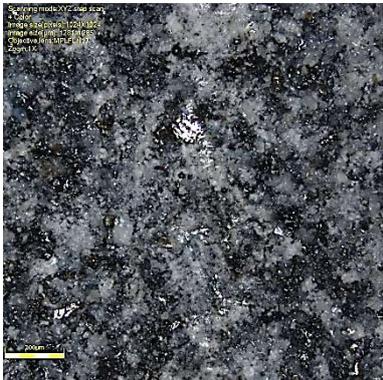
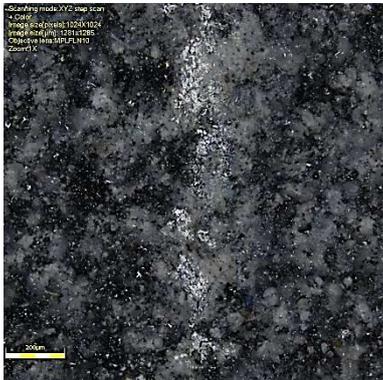
Fonte: A Autora, 2020.

Tabela 32 - Tabela comparativa das profundidades (µm) de penetração em Y1 em relação ao tipo de indentador e carga aplicada

<b>Compósito cerâmico Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150°C)</b>				
tipo de indentador	Carga (kg)			
	1,5	2,5	3,5	4,5
<b>160 mm</b>	21,74	29,82	38,43	39,25
<b>1/8"</b>	20,00	28,53	32,68	30,98
<b>Vickers</b>	62,50	—	65,52	—

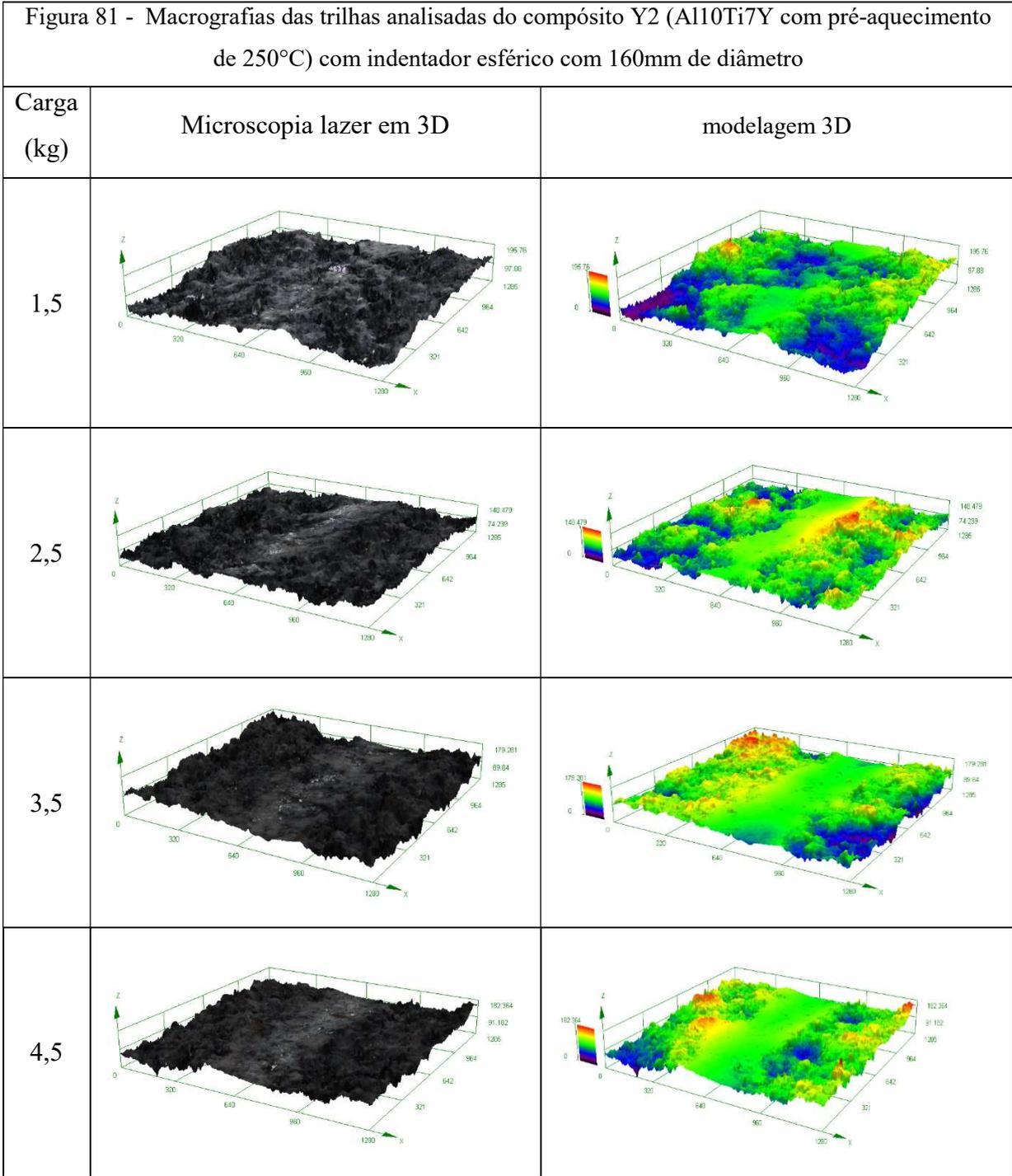
Fonte: A Autora, 2020.

A Figura 80 exibe as imagens do perfil em 2D dos riscamento da amostra Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C), e é possível verificar que com o aumento da carga o tipo de deformação ocorrida é dúctil, independente da carga aplicada neste ensaio (carga de 1,5; 2,5; 3,5 e 4,5 kg), em que é observada deslizamentos do material e não trincas.

Figura 80 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 160mm de diâmetro			
Carga (kg)	Perfil em 2D		Carga (kg)
1,5			2,5
3,5			4,5

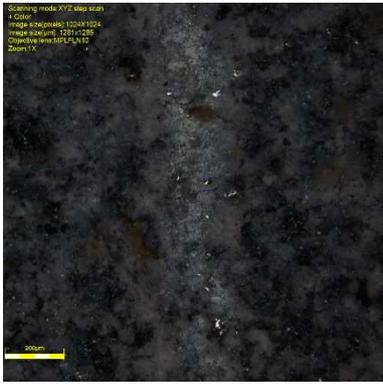
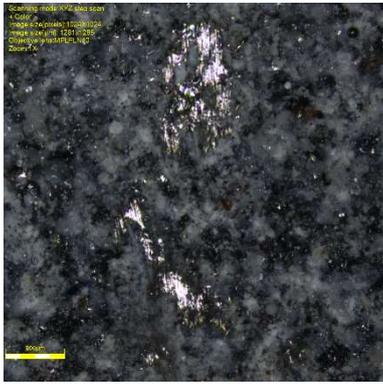
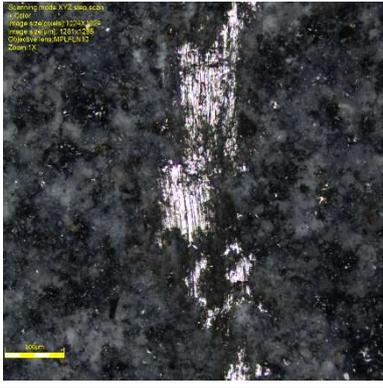
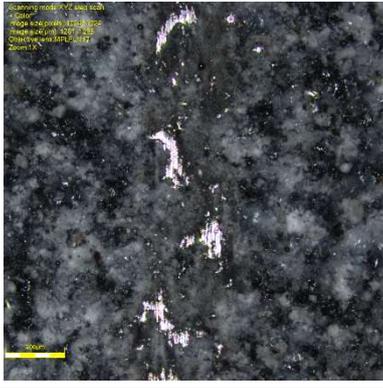
Fonte: A Autora, 2020.

A Figura 81 apresenta a microscopia confocal das trilhas analisadas do compósito Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C) utilizando o indentador esférico com 160 mm de diâmetro com variação de carga aplicada de 1,5; 2,5; 3,5 e 4,5 kg. Através da análise das imagens, verifica-se que quanto maior a carga aplicada maior é a profundidade de penetração.



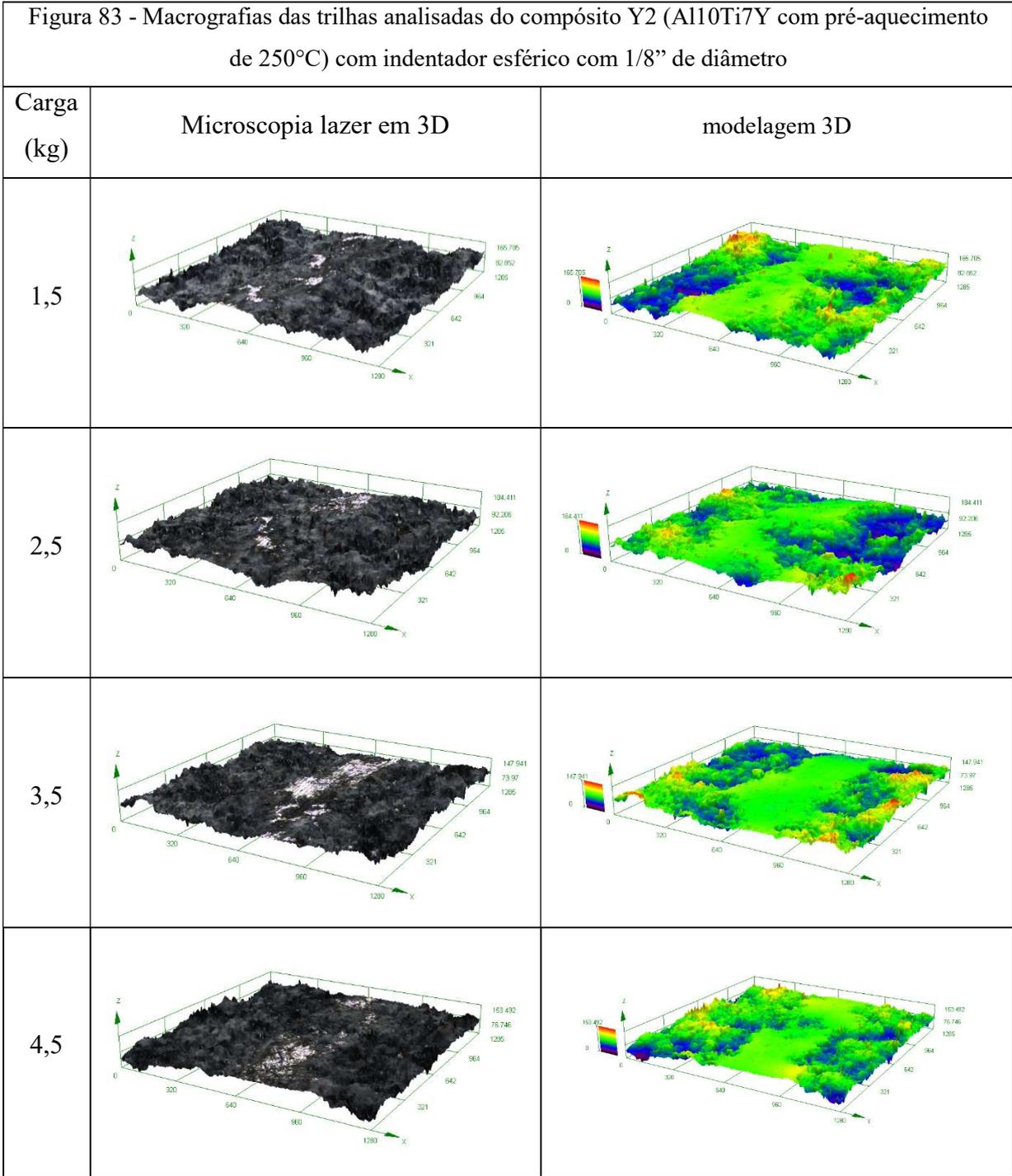
Fonte: A Autora, 2020.

Conferindo o perfil em 2D, das trilhas do composto Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C) utilizando o indentador esférico com 1/8” de diâmetro, exposto na Figura 82, nota-se que quando a carga aplicada aumenta mais material é retirado mostrando a trilha mais definida. Com esse indentador e esse material, verifica-se pouca deformação no material, sendo encontrada o tipo de deformação dúctil, e comparando com a amostra Y1 (Figura 77), afere-se que a temperatura de pré-aquecimento maior (Y2) deu mais resistência ao revestimento cerâmico.

Figura 82 - Micrografias em perfil 2D das trilhas analisadas do compósito Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C) com indentador esférico com 1/8" de diâmetro			
Carga (kg)	Perfil em 2D		Carga (kg)
1,5			2,5
3,5			4,5

Fonte: A Autora, 2020.

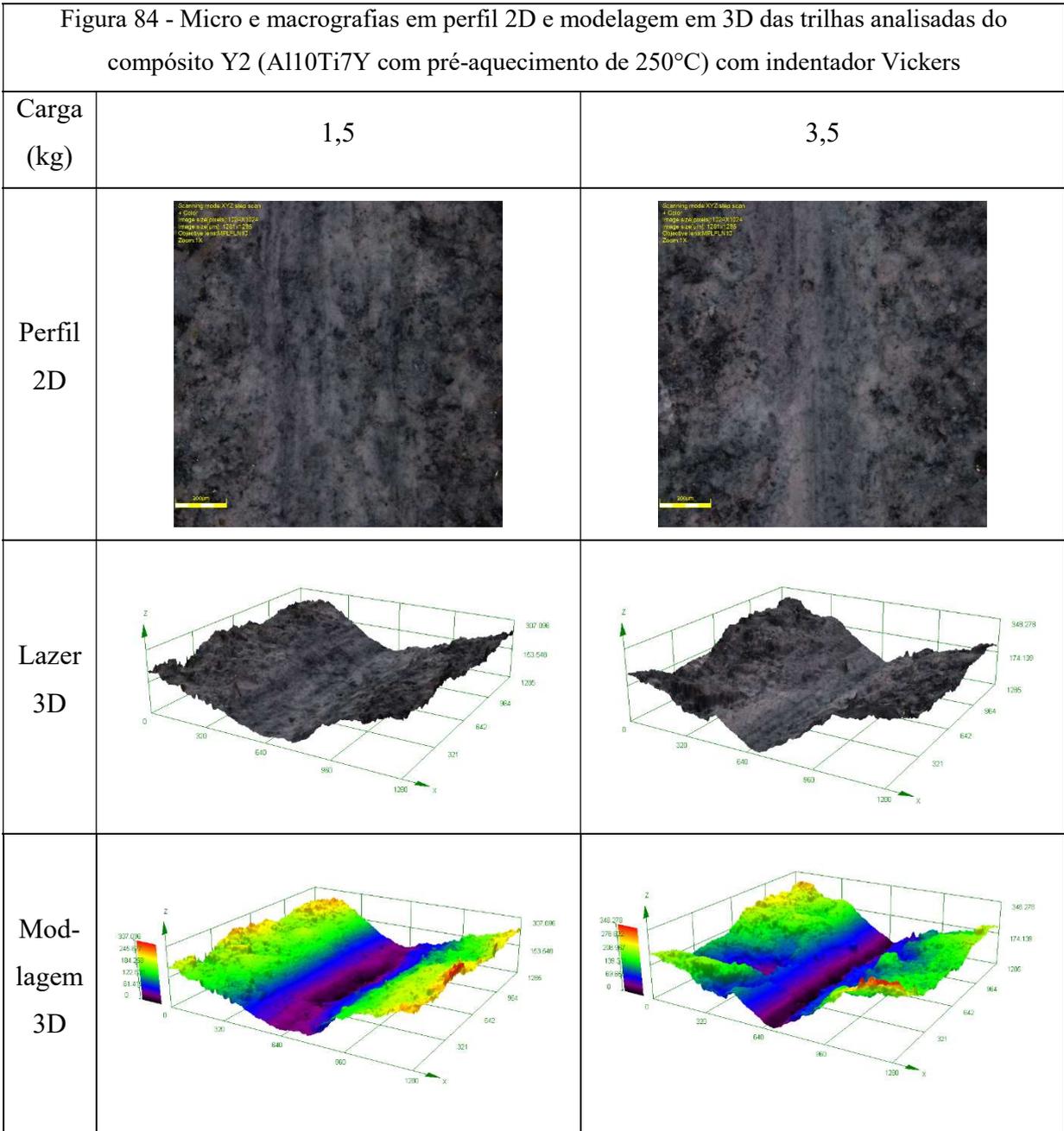
A Figura 83 mostra a microscopia confocal das trilhas realizadas no compósito Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C) com o indentador esférico de 1/8" de diâmetro com variação de carga aplicada de 1,5kg a 4,5 kg.



Fonte: A Autora, 2020.

Através da análise da Figura 83, observa-se resultados semelhantes as amostras Ce1, Ce2 e Y1 pois quanto maior a carga aplicada mais definida fica o risco e maior é a profundidade de penetração, o que pode ser confirmada pelos valores de profundidade de penetração descrita na Tabela 32.

A profundidade de penetração do riscamento realizado pelo indentador Vickers mostrou-se maior que os indentadores com formato de cunha esférica. Isso pode ser visto através das imagens retratadas na Figura 84 e pela Tabela 33.



Fonte: A Autora, 2020.

Tabela 33 - Tabela comparativa das profundidades (µm) de penetração em Y2 em relação ao tipo de indentador e carga aplicada

<b>Compósito cerâmico Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250°C)</b>				
<b>tipo de indentador</b>	<b>Carga (kg)</b>			
	1,5	2,5	3,5	4,5
<b>160 mm</b>	23,50	24,58	25,81	43,26
<b>1/8"</b>	11,55	13,88	16,66	21,93
<b>Vickers</b>	158,87	—	178,01	—

Fonte: A Autora, 2020.

Realizando a análise comparativa dos resultados dos compósitos Cerâmicos Y1 e Y2, é possível analisar a influência da temperatura de pré-aquecimento do substrato e é possível verificar que o compósito Y1 ( $t=150^{\circ}\text{C}$ ) obteve profundidade de penetração menor e risco menos definido que o Y2 ( $T=250^{\circ}\text{C}$ ), e em todos os casos a profundidade de penetração foi extremamente maior com o indentedor Vickers.

Ao longo da análise das Figuras 65 a 84 e das Tabelas 30 a 33, observa-se que o comportamento de dos riscos mantiveram-se semelhantes: quanto maior a carga maior a área do risco, mais definido o risco fica e quanto menor for o raio de arredondamento do indentedor maior a profundidade de penetração do risco. Para os compostos aditivados com óxido de ítrio, a temperatura de pré-aquecimento do substrato não melhorou a aderência do revestimento. Porém, fazendo a comparação entre os resultados obtidos entre os materiais aditivados com Ce e Y, os que obtiveram menores profundidades de riscamento, ou seja, melhores resultados de aderência foram os compósitos Y1 e Y2.

Verifica-se também que todos os riscamentos ocorreram na camada *Top coat* (camada de revestimento cerâmico), uma vez que a profundidade de penetração foi menor que a espessura desta camada que está na faixa de 450 a 660  $\mu\text{m}$ , em todos os materiais ensaiados (Ce1, Ce2, Y1 e Y2).

Os resultados obtidos no teste de riscamento tiveram comportamentos semelhantes aos obtidos no trabalho de Araújo (2015), em que a temperatura de pré-aquecimento influenciou na melhoria da resistência ao desgaste e que com o aumento da carga aplicada o tipo de deformação ocorrida progride de uma deformação dúctil, em que observa-se deslizamentos e escoamento plástico de material, para uma deformação frágil em que é possível verificar trincas no material, ou até remoção no material, como descrito por Stachowiak e Batchelor (2014).

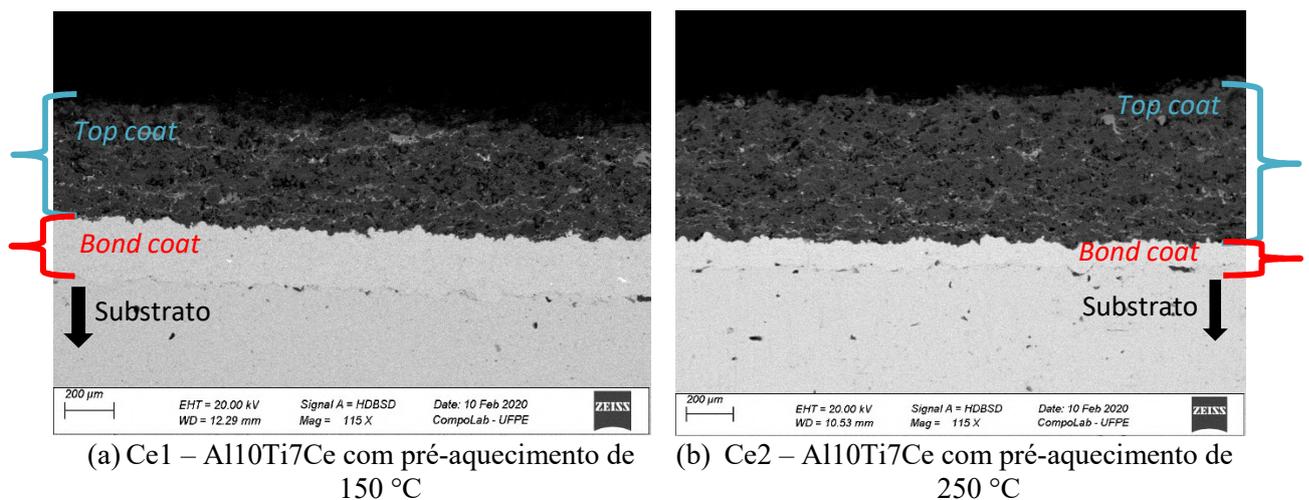
Os resultados obtidos do teste de aderência corroboram com a literatura em que se verifica que o pré-aquecimento em temperaturas maiores ( $250^{\circ}\text{C}$ ) melhora a aderência do revestimento, pois a profundidade de penetração no riscamento é menor, e indicam que o pré-aquecimento é primordial para um bom revestimento feito por aspensão térmica (ARAÚJO, 2015; SOUSA, 201; SUCHARSKI, 2016).

No geral, os revestimentos se mostram muito resistentes ao riscamento, pois não apresentaram em nenhum momento um deslocamento generalizado ou arrancamento de lamelas inteiras, para nenhuma das condições testadas. Mostrando que, apesar de serem revestimentos cerâmicos, normalmente tido como frágeis, são altamente resistentes a esforços mecânicos de baixo ângulo.

#### 4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia e microscopia óptica (EDS)

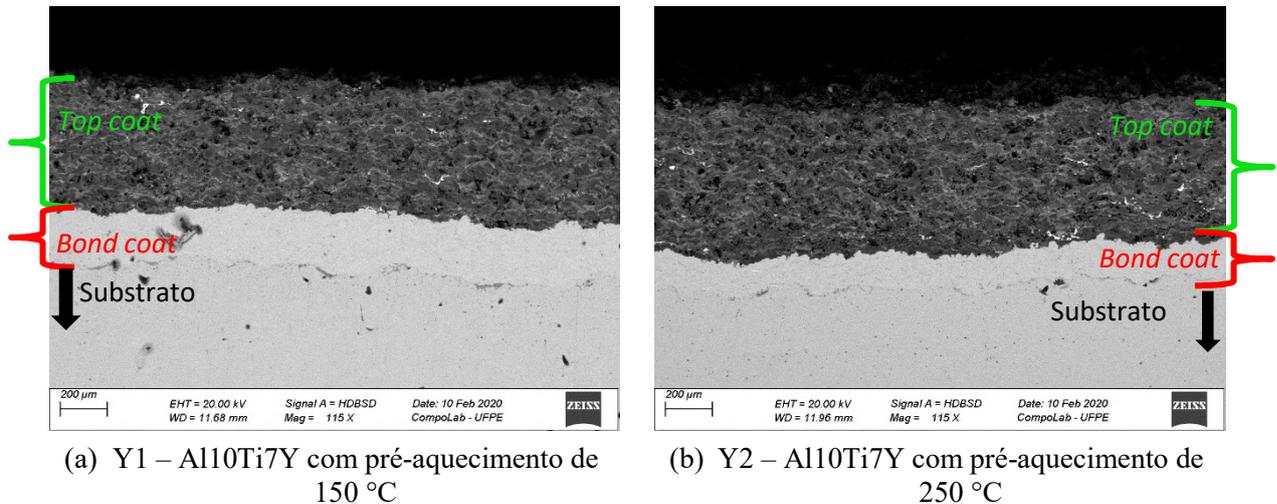
As microscopias eletrônicas de varredura das seções transversais dos materiais revestidos foram realizadas no microscópio da marca Zeiss pertencente ao laboratório de materiais compósitos e integridade estrutural (Compolab-UFPE). A micrografia da seção transversal do material revestido com o compósito cerâmico AlTi7Ce é exposta na Figura 85, esta condição foi para e aplicação da camada *bond coat* e com pré-aquecimento (a) Ce1 – Al10Ti7Ce pré-aquecimento de 150 °C e (b) Ce2 – AL10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250°C. A Figura 86 mostra a interface do revestimento para o material Al10Ti7Y, em (a) há uma visão geral da seção transversal do revestimento Y1 (pré-aquecimento de 150 °C) e em (b) da seção transversal do revestimento Y2 (pré-aquecimento de 250 °C).

Figura 85 - Micrografias da seção transversal do material aspergido com o compósito cerâmico Al10Ti7Ce.



Fonte: A Autora, 2020.

Figura 86 - Micrografias da seção transversal material aspergido com o composto cerâmico Al10Ti7Y.

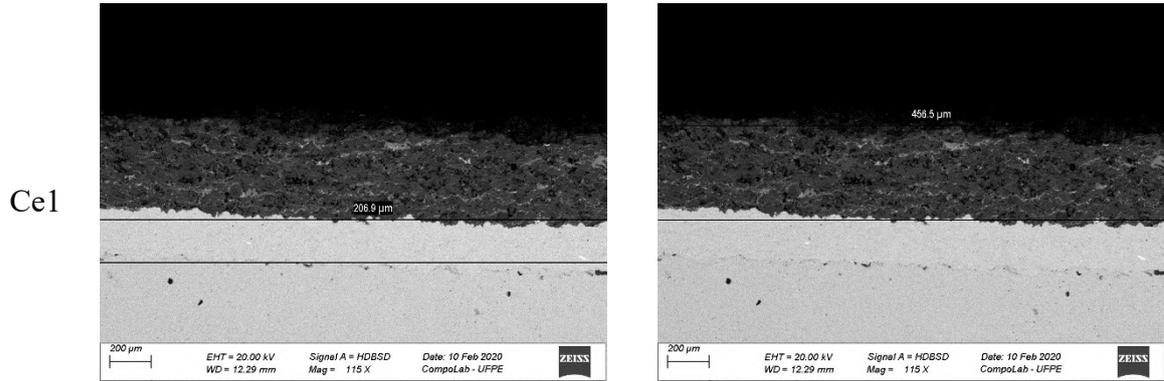


Fonte: A Autora, 2020.

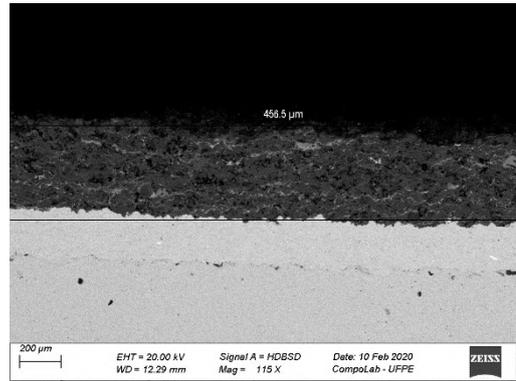
A partir das Figuras 85 e 86, é possível observar uma excelente interação entre as interfaces, não havendo deslocamento ou descontinuidades significativas entre o substrato e a camada *bond coat* como também entre a camada *bond coat* e a cerâmica. A morfologia do *bond coat* é a esperada de revestimentos depositados por HVOF, compacta e densa, não sendo possível observar porosidade ou oxidação interlamelar significativa para todos os casos, que é o esperado já que todos foram aplicados com as mesmas condições, ou seja, com pré-aquecimento e mesmos parâmetros durante o processo de aspersão térmica. Tais resultados corroboram com a literatura que indica que a presença de *bond coat* e pré-aquecimento produz um revestimento eficaz (ARAÚJO, 2015, SOUSA, 2018; SUCHARSKI, 2012).

A figura 87 (a-g) mostra as espessuras das camadas do *bond coat* e *top coat* dos compostos cerâmicos (Ce1, Ce2, Y1, Y2)

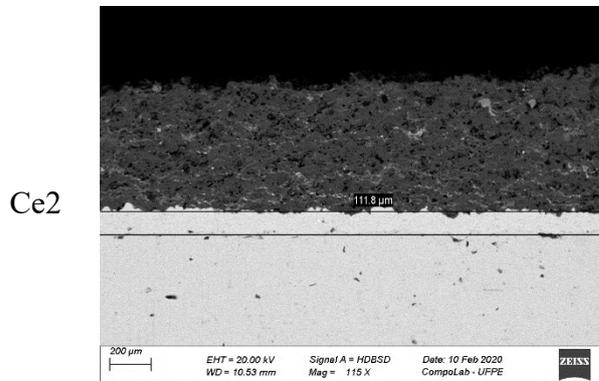
Figura 87 - Micrografias da seção transversal do material aspergido com o composto cerâmico A10Ti7Ce e A10Ti7Y, com as espessuras do *bond coat* (a,c,e,f) e *top coat* (b,d,e,g).



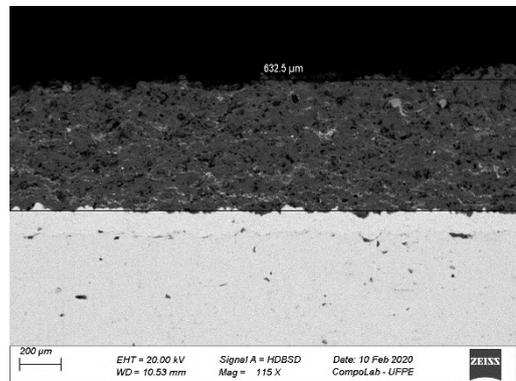
(a) Espessura = 206,9 μm



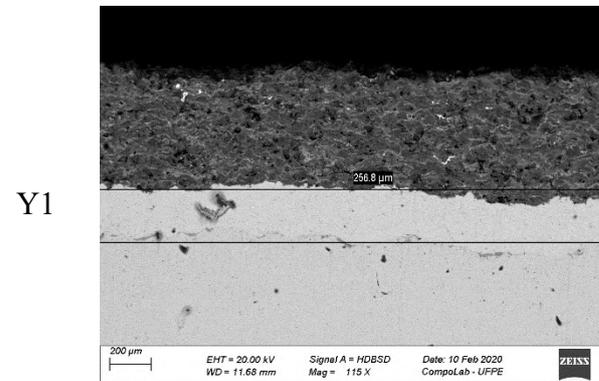
(b) Espessura = 456,9 μm



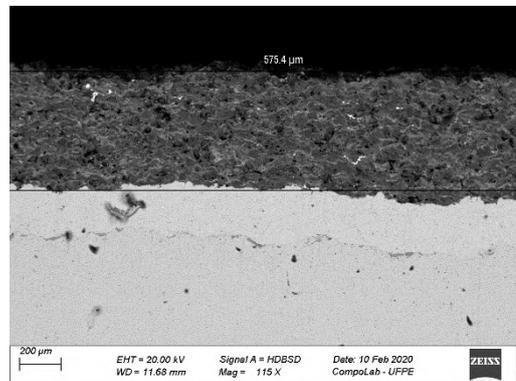
(c) Espessura = 111,8 μm



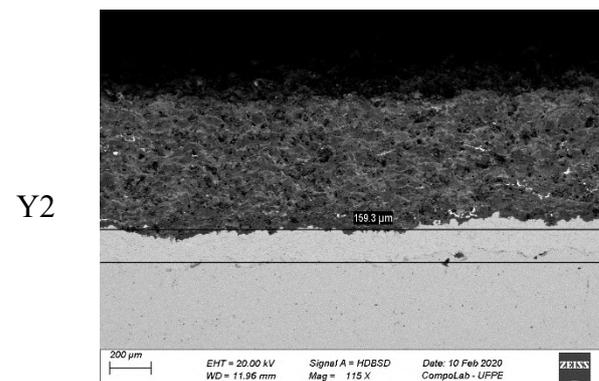
(d) Espessura = 632,5 μm



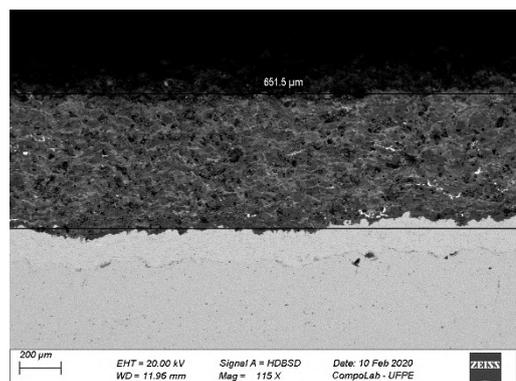
(e) Espessura = 256,8 μm



(f) Espessura = 575,4 μm



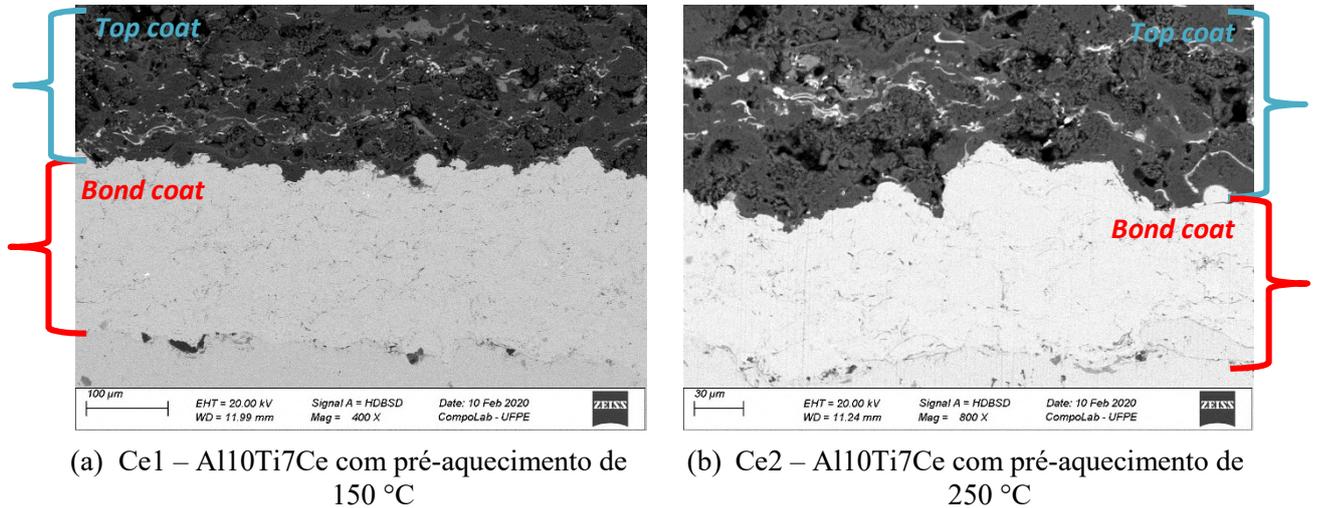
(g) Espessura = 159,3 μm



(h) Espessura = 651,5 μm

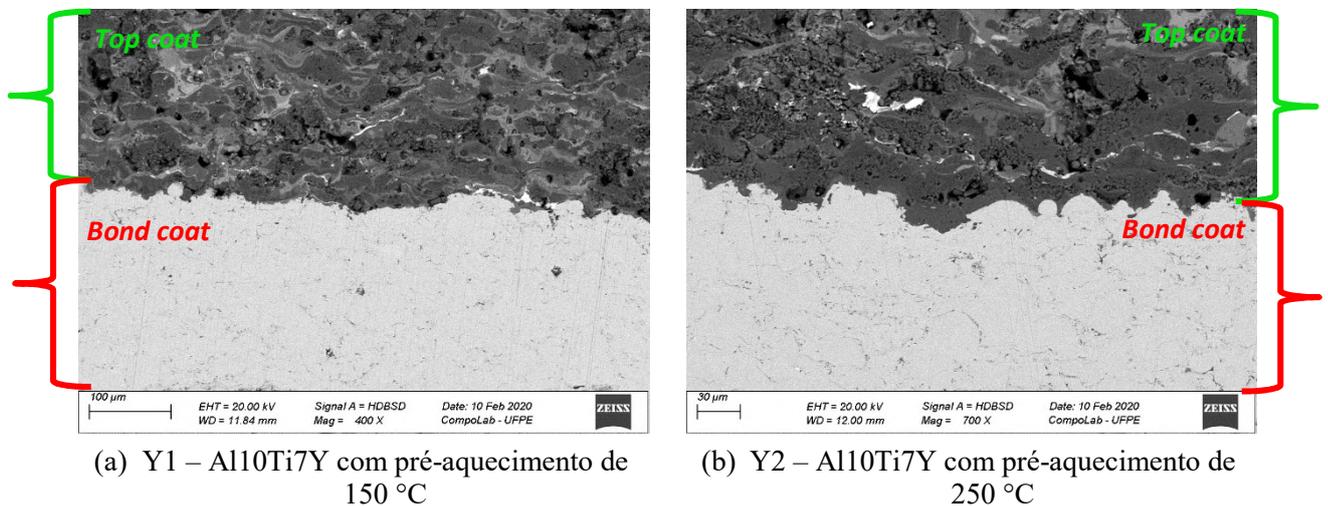
As Figuras 88 e 89 apresentam as micrografias de interface entre a camada *bond coat* (camada de ligação superliga de níquel – Ni343) e a camada *top coat* (camada de cerâmica - Al10Ti7Ce e Al10Ti7Y).

Figura 88 - Micrografias da interface entre a camada *bond coat* com a camada *top coat* do material aspergido com o composto cerâmico Al10Ti7Ce.



Fonte: A Autora, 2020.

Figura 89 - Micrografias da interface entre a camada *bond coat* com a camada *top coat* do material aspergido com o composto cerâmico Al10Ti7Y.

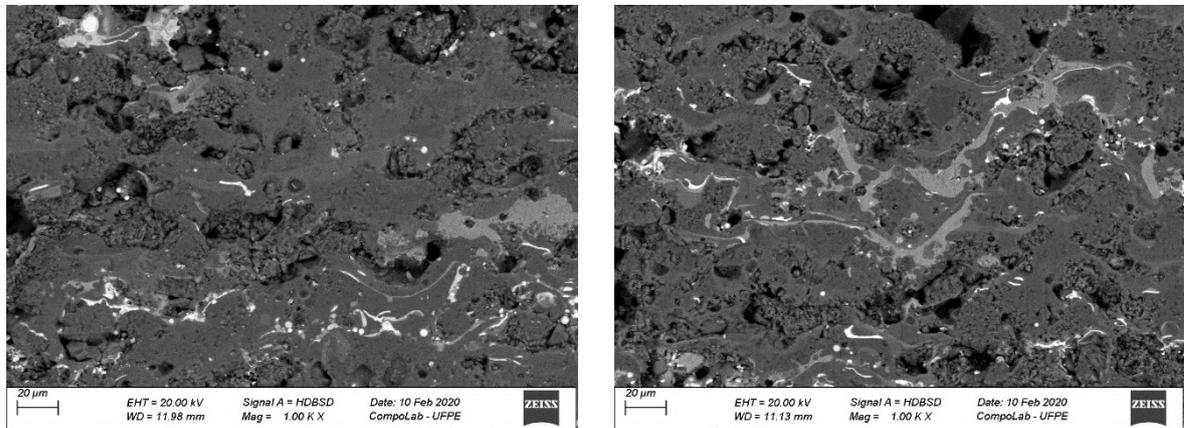


Fonte: A Autora, 2020.

Nas Figuras 88 e 89, é possível observar que houve uma interação extremamente firme entre os revestimentos da camada de ligação (*bond coat*) e camada cerâmica (*top coat*), não havendo porosidade ou deslocamento entre as camadas, resultando no melhoramento da molhabilidade entre as partículas. Essa característica é ocasionada pelo aumento da temperatura de pré-aquecimento para ambos os compostos cerâmicos - Al10Ti7Ce e Al10Ti7Y.

As micrografias das seções das camadas *top coat* dos compósitos cerâmicos AlTi7Ce e AlTi7Y são expostas nas Figuras 90 e 91.

Figura 90 - Micrografias da camada *top coat* do material aspergido com o compósito cerâmico Al10Ti7Ce.

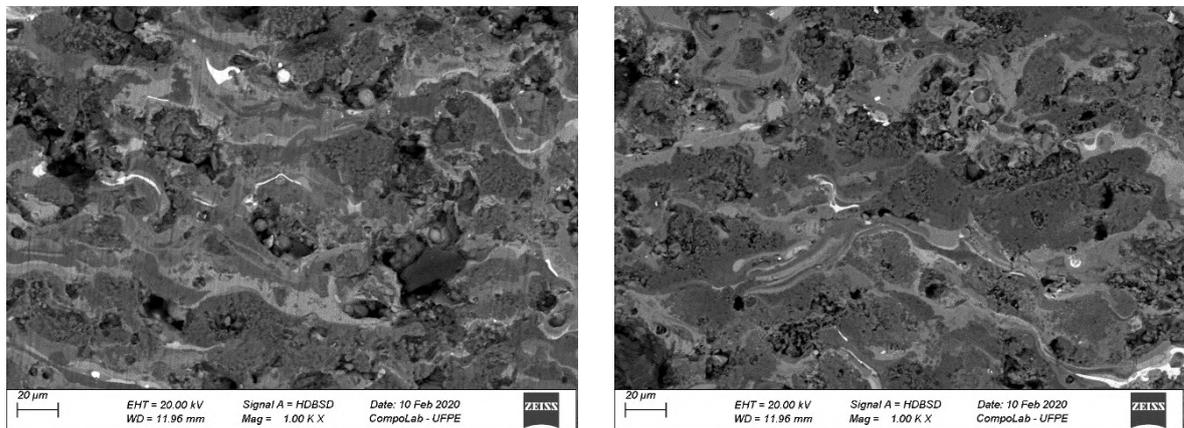


(a) Ce1 – Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150 °C

(b) Ce2 – Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250 °C

Fonte: A Autora, 2020.

Figura 91 - Micrografias da camada *top coat* do material aspergido com o compósito cerâmico Al10Ti7Y.



(a) Y1 – Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150 °C

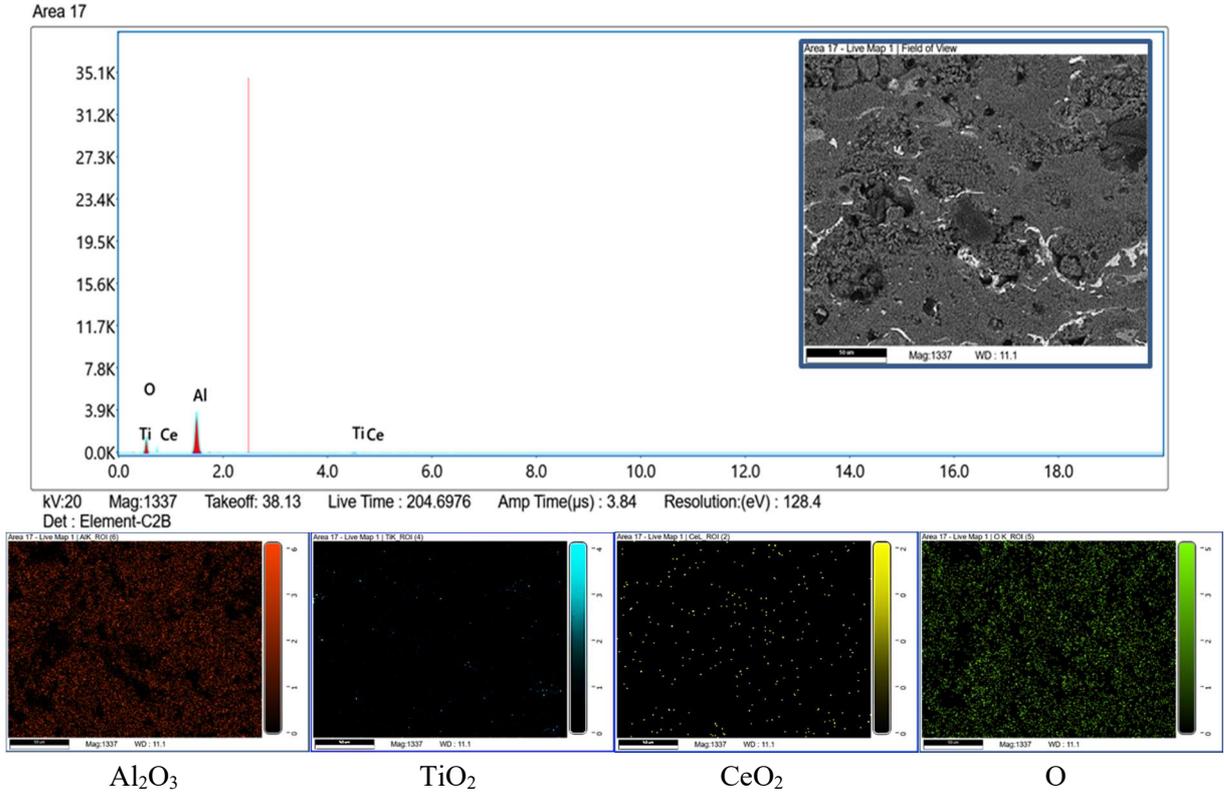
(b) Y2 – Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250 °C

Fonte: A Autora, 2020.

Através da análise das Figuras 90 e 91 pode-se observar que há uma porosidade evidente, sendo esta uma característica comum na metalografia de revestimentos cerâmicos aplicados por APS, onde é esperado um certo nível de porosidade. No entanto é possível a ocorrência de arrancamento de partículas durante o corte e lixamento das amostras, considerando o caráter frágil do material. Porém, é uma porosidade homogênea ao longo dos revestimentos, não apresentando trincas em nenhuma das direções horizontais ou verticais, o que justifica a excelente qualidade e ótimo desempenho dos revestimentos nos testes de riscamento.

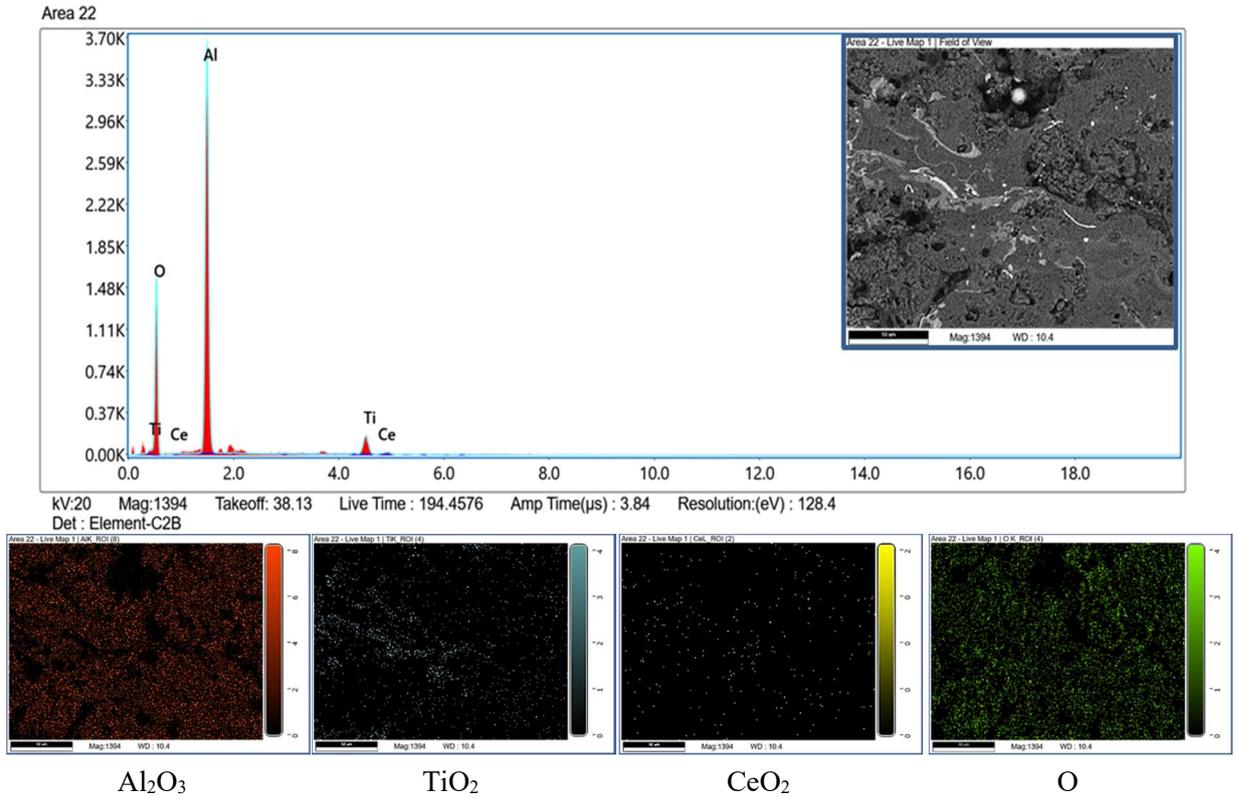
As Figuras 92-95 mostram os mapas de EDS dos revestimentos Ce1, Ce2, Y1 e Y2, respectivamente.

Figura 92 - EDS da amostra Ce1 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 150 °C)



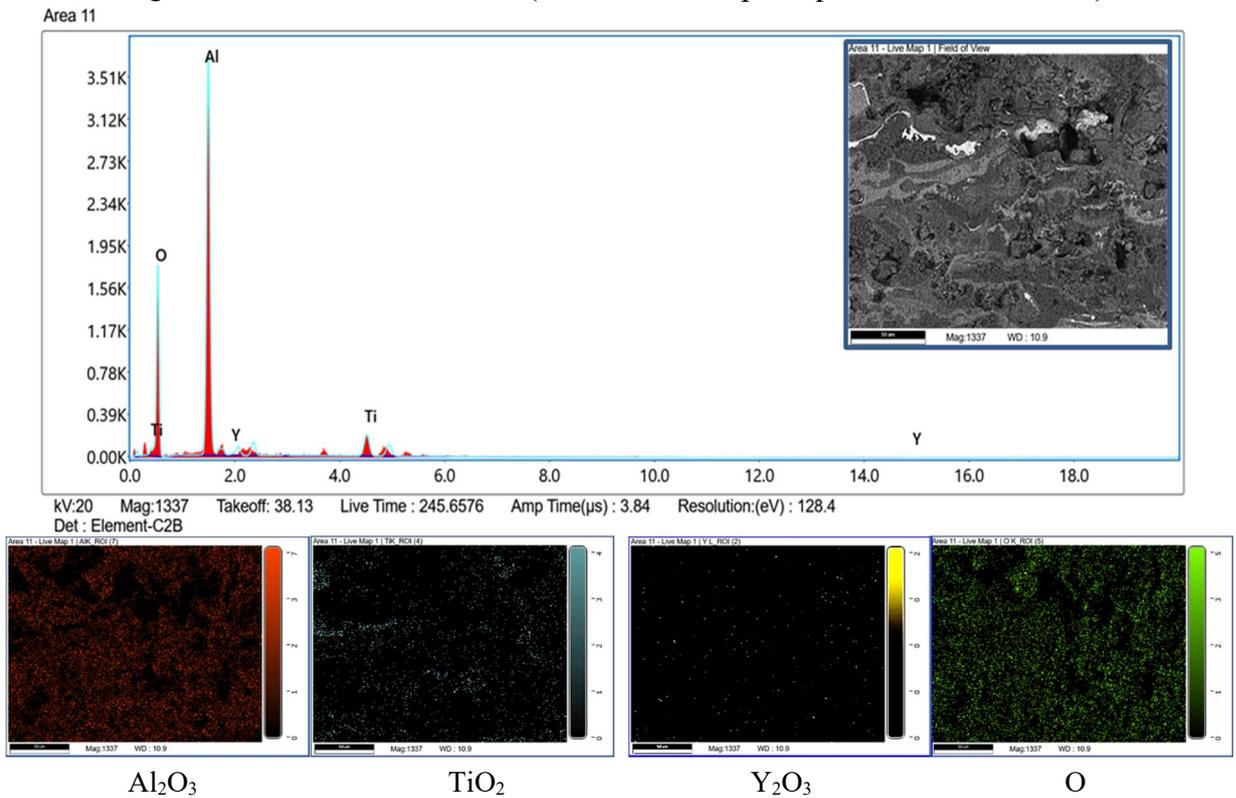
Fonte: A Autora, 2020.

Figura 93 - EDS da amostra Ce2 (Al10Ti7Ce com pré-aquecimento de 250 °C)



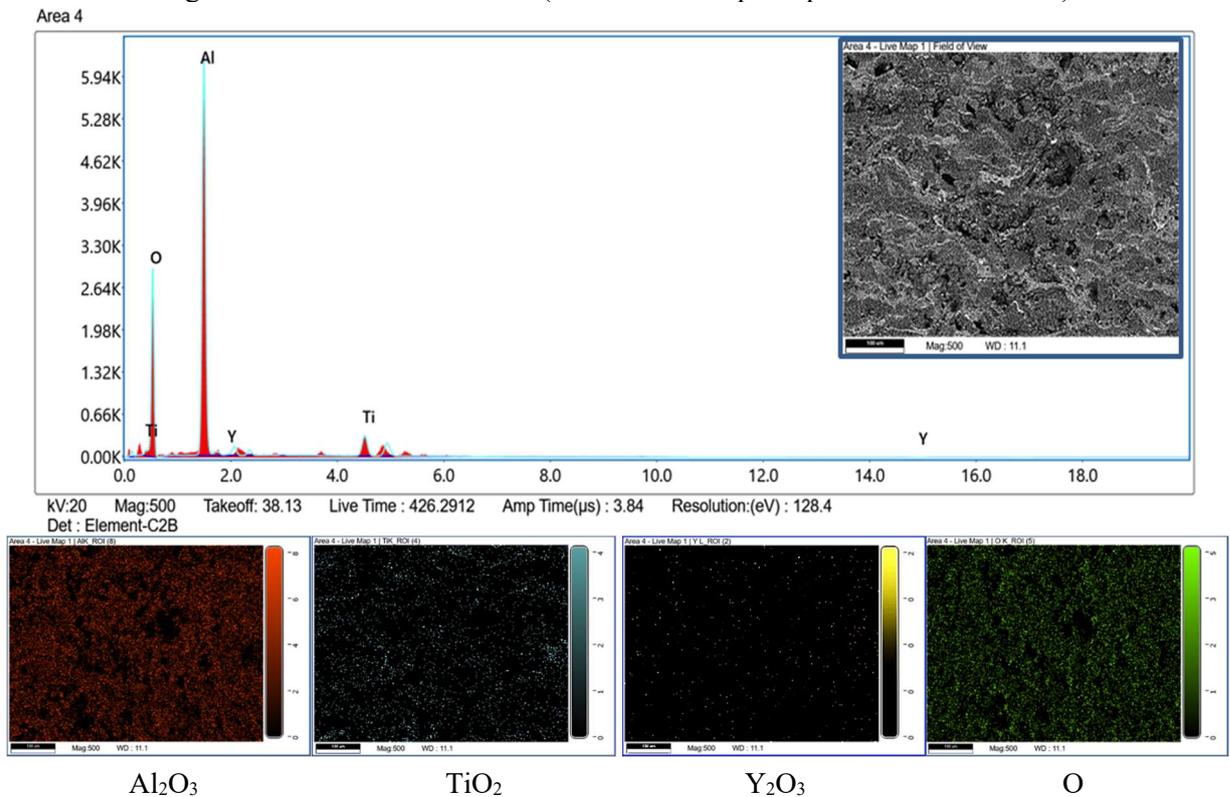
Fonte: A Autora, 2020.

Figura 94 - EDS da amostra Y1 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 150 °C)



Fonte: A Autora, 2020.

Figura 95 - EDS da amostra Y2 (Al10Ti7Y com pré-aquecimento de 250 °C)



Fonte: A Autora, 2020.

Através da análise de EDS, expostas nas Figuras 92-95, confirma-se a homogeneidade da composição química dos elementos constituintes dos compósitos cerâmicos, onde, apesar de aparecer alguns pontos em que há concentração de certos elementos, não se observa de forma significativa aglomerados de elementos que caracterize uma descontinuidade de composição química.

## 5 CONCLUSÕES

- a) Com todos os resultados apresentados é possível concluir que os revestimentos Al<sub>10</sub>Ti<sub>7</sub>Ce e Al<sub>10</sub>Ti<sub>7</sub>Y (Ce<sub>1</sub>, Ce<sub>2</sub>, Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub>) estão com excelente morfologia, distribuição homogênea de porosidade e composição química, o que reflete no grande desempenho de resultados de aderência e resistência ao desgaste de baixo ângulo (riscamento), confirmando que, tanto a preparação dos pós, quanto o procedimento de aplicação por aspersão térmica, se mostram adequados, para utilização como revestimento de proteção corrosivo em ambiente de petróleo bruto. E os compósitos reforçados com óxido de ítrio apresentaram melhores resultados que os compósitos reforçados com céria.
- b) Através dos ensaios realizados nos óxidos precursores, verifica-se que são óxidos puros de  $\alpha$ -Alumina, titânia na fase rutilo, céria e ítria na fase cúbica. Pela ATP observou-se uma considerável redução de tamanho médio de partículas do óxido de alumínio de 66,65% e o óxido de titânio reduziu 67,62%.
- c) Os resultados obtidos dos ensaios realizados nos compósitos cerâmicos sinterizados foram excelentes. A difração de raios-X dos AlTiCe e AlTiY indicou a formação dos compósitos desejados. Pelo ensaio de densidade e porosidade e MEV, verifica-se que os compósitos que obtiveram menores porosidade e absorção foram o que tiveram uma densificação melhor, em que os compósitos com melhores resultados foram os compósitos com 10% de TiO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos através da análise de Microdureza Vickers podem-se concluir que os compósitos Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub>Ce e Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub>Y apresentaram os melhores resultados, observando ainda que as outras amostras indicaram também resultados satisfatórios para a aplicação desejada.
- d) Estudos da estabilidade química e física realizada por DRX, MO e Microdureza Vickers desses compósitos por 365 dias em petróleo cru oriundo de poços de petróleo de mar e de terra indicam que estes materiais são inertes em ambiente de petróleo cru. Tais resultados apontam esses compósitos como adequados para utilização como revestimento cerâmico de peças metálicas para indústria petrolífera.

- e) De acordo com os resultados do ensaio de aderência realizado nos corpos de prova Ce1, Ce2, Y1 e Y2, de modo que as amostras aditivadas com  $Y_2O_3$  (Y1 e Y2) com camada de Bond e pré-aquecida se comportaram de maneira mais aderente no substrato, com tensões médias de 20MPa para a ruptura, e o modo de falha apresentada foi totalmente coesivo, enquanto as amostras aditivadas com  $CeO_2$  (Ce1 e Ce2), as tensões médias foram maiores, na faixa de 25 MPa, porém identificou-se que o modo de falha apresentada foi do tipo mista, ou seja, falha adesiva e coesiva.
- f) De acordo com os resultados do ensaio de riscamento confirmou-se a premissa que indica que o pré-aquecimento, melhora a aderência do revestimento, como também fazendo a comparação dos resultados obtidos entre os materiais aditivados com Ce e Y, constatou-se que os materiais com menores profundidades de riscamento, ou seja, melhores resultados de aderência foram os compósitos Y1 e Y2.
- g) Através das imagens obtidas pelo MEV é possível observar uma excelente interação entre as interfaces, não havendo deslocamento ou descontinuidades significativas entre o substrato e a camada *bond coat* como também entre a camada *bond coat* e a cerâmica. A morfologia do *bond coat* é a esperada de revestimentos depositados por HVOF, compacta e densa, não sendo possível observar porosidade ou oxidação interlamelar significativa para todos os casos. Observa-se na camada *Top coat* que há uma porosidade evidente, sendo esta uma característica comum na metalografia de revestimentos cerâmicos aplicados por APS, onde é esperado um certo nível de porosidade, sendo esta uma porosidade homogenia ao longo dos revestimentos, não apresentando trincas em nenhuma das direções horizontais ou verticais, o que justifica a excelente qualidade e ótimo desempenho dos revestimentos nos testes de riscamento.

## 6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudar a estabilidade dos compósitos em ambiente de petróleo cru de mar e de terra por um período de imersão maior.
- b) Estudar o efeito da impregnação do petróleo cru nas propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos. Essa verificação é realizada na seção transversal das amostras por MO.
- c) Estudar o efeito da tenacidade dos reforços utilizados nos compósitos através do ensaio de flexão em três pontos.
- d) Estudo de comportamento dos corpos de provas aspergidos em outras composições.
- e) Estudo de estabilidade corrosiva em substratos metálicos aspergidos com os compósitos AlTiCe e AlTiY.
- f) Testar o revestimento aspergido - AlTiCe e AlTiY - em tanque de armazenamento de petróleo para se avaliar a performance do revestimento frente ao ambiente agressivo do petróleo cru.
- g) Testar o revestimento aspergido na área naval e offshore (petroleiros).

## REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994.

AI, X., LI, Z.Q., DENG, J.X., **Development and perspective of advanced ceramic cutting tool material**. Key Eng. Mater. 108–110 (1) (1995) 98–112.

ALBANEZ, N. E. F. K. **Obtenção de óxido de cério com alta área superficial específica**. (Dissertação). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. Programa de Pós Graduação em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear, São Paulo, 1996.

AMORÓS, J.L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte I: o preenchimento das cavidades do molde. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.5, n.5, p.23-28, set./out. 2000.

ANDRADE, R.H.P. Terras Raras. **Sumário mineral 2010**. Departamento Nacional de Produção mineral, MS, Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5492](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5492)>. Acesso em: 07 de mar. de 2014

ARAGÃO, A. P.; **Estimativa da Contribuição do Setor Petróleo ao Produto Interno Bruto Brasileiro: 1955/2004**. 2005. Tese (doutorado no Programa de Planejamento Energético – COPPE). Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

ARAÚJO, Juliana C. da S. **Produção e Caracterização de Revestimento Cerâmico  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$  Inerte ao Petróleo Cru Por Processo de Aspersão Térmica para Indústria Petrolífera**. 2015. 126 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, PE.

ASSIS, J. M. K. de; **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais**. 2008. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. São Paulo.

**ASTM C633**: Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings. American Standard of Testing Materials. West Conshohocken: 2008.

**ASTM D3878-07**: Standard Terminology for composite materials, 2007.

**ASTM E1920**: Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Spray Coatings. American Standard of Testing Materials. West Conshohocken: 2008.

AWS, **Thermal Spray: practice, theory, and application**. Miami, American Welding Society, EUA, 1985, 184 p.

BARROS, A. D. **Caracterização de filmes finos de óxido de titânio obtidos através de RTP para aplicação em ISFETs**. 2008. 114 p. Dissertação Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BARROS, J. V. **Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica Ba<sub>2</sub>HoZrO<sub>5,5</sub> à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura.** [Dissertação] Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 2003.

BECHER, P.F. **Microstructural design of toughened ceramics**, J. Am. Ceram. Soc. 74 (2), 1991, p. 255–264.

BORCHANI, S. M.; MEGDICHE, M. Electrical properties and conduction mechanism in the NaLaMnMoO<sub>6</sub> double perovskite ceramic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.l.], v. 114, p.121-128, mar. 2018. Elsevier BV.

BORCHATE, C. **Desenvolvimento de um dispositivo para aspersão térmica por arco elétrico.** 2013. Trabalho de conclusão de curso em engenharia mecânica. Horizontina. Faculdade de Horizontina, RS

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 9ed. São Paulo: LTC, 2016.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials – Science and Engineering**, 2<sup>a</sup> edição. New York: Spring, 2013. 766p.

CASALI, G. P, MAZZO, T, LONGO, E, MUCCILLO, R. **Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio.** Cerâmica 60 (2014) 371-378

ÇELIK, İ.; **Structure and surface properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> ceramic coated AZ31 magnesium alloy**, Ceramics International. Volume 42. Issue 12. 2016. Pages 13659-13663. ISSN 0272-8842.

CHAI, Jianlong et al. Microstructure and mechanical properties of SPS sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> (3Y)–SiC ceramic composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 781, p. 139197, 2020.

CHIANG, Y. et al. Physical Ceramics. **Principles for ceramic science and engineering.** John Wiley & Sons, New York, 1997.

COELHO, A. C. V. **Avaliação Crítica de Pesquisas Realizadas no Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos (Impsol) Sobre Hidróxidos e Óxidos de Alumínio**, São Paulo, 2008, 369p. Tese (Livre Docente). Universidade de São Paulo.

CONSTANTINO, B. de S., **Produção e estudo de estabilidade em petróleo cru do compósito cerâmico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> – La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para aplicação como revestimento cerâmico depositado por aspersão térmica em matrizes metálicas.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

CRANMER, D.C. **Overview of technical, engineering, and advanced ceramics.** In: Engineered Materials Handbook, vol.4, CERAMICS AND GLASSES. Ed. S.J. Schneider. Materials Park: ASM International, 1991. p.16-20.

CUNHA, E. R. **Modelagem mecanicista de britadores de impacto de eixo vertical**. 2014. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014

DANIEL, I.M.; ISHAI, O. **Engineering Mechanics of Composite Materials**. Oxford University Press, New York: 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIFRAÇÃO laser (LD, Laser diffraction). **Malvernpanalytical**, [s.d]. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/laser-diffraction#:~:text=A%20difra%C3%A7%C3%A3o%20laser%20%C3%A9%20uma,subm%C3%ADcrons%20a%20mil%C3%ADmetros%20de%20tamanho>. Acesso em: 21 out. 2019.

DOMINGUES, R. O. **Estudo de estabilidade da cerâmica ca<sub>2</sub>alzro<sub>5,5</sub> em petróleo cru e produção de substrato para fabricação de sensores de temperatura para poços de petróleo**, 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

EVANS, A.G., **Perspective on the development of high toughness ceramics**, J. Am. Ceram. Soc. 73 (2) (1990) 187–192.

FAN, Kunyang et al. Determination of mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP ceramic composites: Influence of testing method and residual stresses. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 18700-18710, 2016.

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada** (Dissertação) Programa de Pós- Graduação em Engenharia - PIPE. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba - PR, Brasil, 2011.

FLOCK, W. M. Bayer: Processed Aluminas *In*: ONODA JR., G.Y.; HENCH, L. L. **Ceramic processing before firing**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1978. p. 85-100.

FU, C.T.; WU, J. M.; LI, A. K. **Microstructure and mechanical, properties of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> particulate reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix composites**, J. Mater. Sci. 29 (12), 1994, p. 2671–2677.

FU, Y.; GU, Y.W.; DU, H. **SiC whisker toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–(Ti W)C matrix composites**, Scripta Mater. 44 (1), 2001, p. 111–116.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6<sup>a</sup> ed – reimpressa. Rio de Janeiro: LTC, 2012

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GITZEN, W.H. **Alumina as a ceramic material**. American Ceramic Society, Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1970. 253 p.

HABIB, K. A.; SAURA, J. J.; FERRER, C.; DAMRA, M. S.; GIMÉNEZ, E.; CABEDO, L. **Comparison of flame sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior.** Surface and Coatings Technology. Volume 201. Issues 3–4. 2006. Pages 1436-1443. ISSN 0257-8972.

HABLITZEL, M.P.; GARCIA, D.E.; HOTZA, D.. Interfaces fracas em compósitos de matriz cerâmica de alumina/alumina. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro , v. 16, n. 3, p. 788-794, 2011 .

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO<sub>2</sub> visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos.** 2006. 124p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo.

HIRSCHMANN, A. C. O. et al. **Propriedades mecânicas do compósito alumina-zircônia.**

HOLLECK, H. **Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers**, Surf. Coat. Tech. 43-4, 1990, p. 245-258.

HOSFORD, William F. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2010. 419 p.

JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards**, International Center of Diffraction Data.

KHAN, H. **Apostila Difração de raios-X**. PMI-2001.

KILBOURN, B. **Cerium, a guide to its role in chemical technology**. Molycorp, n. 92-93444, 1992.

KINGERY, W.D. **Introduction to ceramics**. London: John Wiley & Sons, 1960.

KUMARI, K. et al. Study on multiferroic properties of lead titanate based ceramic. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], v. 4, n. 4, p.5625-5630, 2017. Elsevier BV.

LI, Q. et al. Heat-induced interface-coupling behaviour of thermally sprayed Cu/ceramic coatings. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 10, p.11918-11922, jul. 2018. Elsevier BV.

LIMA, C.C., TREVISIAN, R. **Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações**. 2ª Edição, 2007, Artliber Editora, São Paulo.

LIMAR, C. R. C. **Revestimento para barreiras térmica: Evolução e perspectivas**. Soldag. Insp. São Paulo, Vol. 19, Nº. 04, p.353-363, 2014.

LUCCHESI, R. D.; **Regimes Fiscais de Exploração e Produção de Petróleo no Brasil e no Mundo**. 2011. Dissertação de mestrado no Programa de Planejamento Energético. Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

MARANHO, O. **Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente**. 2006. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo, Engenharia Mecânica. São Paulo, SP.

MARIANO C.; PAREDES, R. S. C.; FRARE JUNIOR, A. F. **Desenvolvimento de revestimentos de nióbio resistentes a Elevadas temperaturas depositados por aspersão térmica**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GRÁS, 4. 2007, Campinas, SP.

MARIANO, C. **Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha**. 2008. Dissertação - Universidade federal do paraná, Engenharia e Ciência dos Materiais. Paraná, RS.

MATHIAS, M. C. P. P.; **A Formação da Indústria Global de Gás Natural: Definição, Condicionantes e Desafios**. 2008 Tese (Doutorado no Programa de Planejamento Energético – COPPE). Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

MEHAR, S.; SAPATE, S. G.; VASHISHTHA, N.; BAGDE, P. **Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on tribological properties of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13% TiO<sub>2</sub> coating**. 2020. *Ceramics International*, Volume 46, Issue 8, Part B. Pages 11799-11810.

MELO, F. C. L. **Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina**. 1989. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos.

MORAES, M. C. C. S. B. **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias**. 2004. 256p. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro.

**N-2568 Norma Petrobras**: Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica. Rio de Janeiro, 2011.

NAKAMURA, T.; QIAN, G.; BERNDT, C. C. **Effects of Pores on Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings**. 2000. *Journal of the American Ceramic Society*, 83: 578-584.

NIESZ, D. E. Processamento de Pós. **Cerâmica**. v. 29, nº166, 1983, p. 297-304.

NONI JUNIOR, A; MONTEDO, O. R. K. **Perspectivas de emprego de cerâmica avançada para os desafios tecnológicos atuais e futuros**. In: 7º workshop internacional SENAI – materiais em Criciúma, 2012. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/senaimais/cermica-avanada-perspectivas-de-aplicao-e-desafios-tecnologicos-atuais-e-futuros>>. Acesso em: 09 julho 2017

OERLIKON METCO. **An Introduction to Thermal Spray**. Caderno informativo do fabricante. V.6, Suíça, 2016.

PAREDES, Ramón S. Cortés. **Aspersão Térmica**. Curitiba, 2009. 102f. Universidade Federal do Paraná.2012.

QIAO, Y. et al. Prepare SiTiOC ceramic coatings by laser pyrolysis of titanium organosilicon compound. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 7, p.7406-7415, maio 2018. Elsevier BV.

QIN, H. et al. Application of urea precipitation method in preparation of advanced ceramic powders. **Ceramics International**, [S.l.], v. 41, n. 9, p.11598-11604, nov. 2015. Elsevier BV.

QUERINO, P. S., **Influência do teor de cério nas propriedades de catalisadores do tipo Pt/ZrO<sub>2</sub> para a purificação de hidrogênio**. (dissertação). Programa de Pós-graduação em Química, UFBA Bahia-SA, Brasil, 2010.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2. ed. CRC Press, 1995.

RAMALHO, A.; ROSAS, R. **Petrobras: Produção de petróleo no Brasil deve crescer 38% até 2022**. 2017. Disponível em: < <https://valor.globo.com/empresas/noticia/2017/12/21/petrobras-producao-de-petroleo-no-brasil-deve-crescer-38-ate-2022.ghtml>>. Acesso em: 14 set. 2019.

RÊGO, S. A. B. C. **Desenvolvimento e produção de cerâmica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub> reforçada com óxido de terras raras céria e lantânia para revestimento inerte de peças metálicas da indústria petrolífera**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: estudos de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, 6 (2), p. 7- 11, Março/Abril, 2001.

RIBEIRO, S. da S. **O estudo da microestrutura e microdureza dos compósitos: magnésio-cério e magnésio-óxido de cério, produzidos por metalurgia do pó**. 2016. 118 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São João del-Rei, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. São João del-Rei, MG.

RIBEIRO, S.; ATÍLIO, I.; OLIVEIRA, M.R.; GARCIA, G.C.R.; RODRIGUES, J.A.. **Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB**. *Cerâmica*, v. 59, n. 350, 285-292, 2013.

RICHERSON, D.W. **The Magic of Ceramics**, The American Ceramic Society, Westerville, OH. A coffee table book about ceramics illustrating their diverse applications and uses, 2000.

ROCHA, C. D. **Estudo do Processamento da Alumina Visando Aplicação em Geometria Hemisférica**. 2011. 107 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro, RJ.

RYSHKEWITCH, E. **Oxide ceramics: Physical chemistry and technology**. London: Academic Press, 1960.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo.

SANTOS, S. C., MELLO-CASTANHO, S. R. H. **Caracterização físico-química de pós de óxido de ítrio**. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,

2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

SANTOS, T. W. G. **Desenvolvimento e fabricação de tanques de armazenamento de petróleo cru revestido com compósito cerâmico baseado em alumina- zircônia.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

SEEBER, A. **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal.** 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SHAHMIRI, R. et al. Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, [S.l.], v. 119, n. 1, p.36-46, jan. 2018. Elsevier BV.

SILVA FILHO, R. B. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio.** 2007. Dissertação (Mestrado em química). Universidade de São Paulo, Instituto de química.

SILVA, C. C. G. **Estudos de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio.** 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. São Paulo.

SILVA, N. D. G. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos baseados em alumina-titânia reforçados com óxido de hólmio para fabricação de revestimentos inertes em tanques metálicos da indústria petrolífera.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental.** 6º Edição. São Paulo: Bookman Companhia Ed, 2009. 1056p.

SOUSA, A. G. **Desenvolvimento e fabricação de revestimento inerte baseado em compósito cerâmico zircônia-titânia-ítria para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru.** 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos – Fundamentos teóricos e práticos.** Ed Edgard Blucher Ltda, 1982. p. 123-125.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. 2014. "Computational Hydrodynamics". **Engineering Tribology**. 4ª edição. 2014.

SUCHARSKI, G. B. **Deposição de revestimentos tipo barreira térmica por aspersão térmica.** [Dissertação] Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica, 2012.

SUCHARSKI, G. B. **Estudo da erosão por cavitação sobre diferentes morfologias de revestimento de FeMnCrSiB aplicados por aspersão térmica chama FS e HVOF com tratamento shot peening,** 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Curitiba, 2016.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

TECNOLOGIA da vitrocerâmica e desenvolvida para uso doméstico. FAI.UFSCar, 2013. Disponível em: <http://www.fai.ufscar.br:8080/FAI/noticias/tecnologia-da-vitrocaramica-e-desenvolvida-para-uso-domestico>. Acesso em: 20 fev. 2014

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Ed. Interciência: PETROBRAS, 2004.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1993.

TONELLO, K. P. S. **Compósitos à base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com adições de NbC e de MgO**. 2009. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciências/Tecnologia Nuclear – Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada a Universidade de São Paulo.

VAGAS, F., AGEORGES, H.; FOURNIER, P.; FAUCHAIS, P.; LÓPEZ, M. E. **Mechanical and tribological performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings elaborated by flame and plasma spraying**. Surface and Coatings Technology. Volume 205. Issue 4. 2010. Pages 1132-1136. ISSN 0257-8972.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciências dos materiais**. São Paulo: Edgard Blucher, 2000. p. 199-201, 215.

VIEIRA, M. R. S. **Estudo dos Processos de Corrosão e Biocorrosão Causados por Fluidos da Indústria de Petróleo**. 2013. 152 f. Tese de doutorado - Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, PE.

XIAO, K. et al. Effect of sintering temperature on the microstructure and performance of a ceramic coating obtained by the slurry method. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 10, p.11180-11186, jul. 2018. Elsevier BV.

XU, C.; AI, X. Applications of rare earth elements in oxide, carbide and boride ceramic materials. **Bull Chinese Ceram Soc**, v. 17, n. 3, p. 64-68, 1998.

XU, C.; HUANG, C.; AI, X. Applications of rare earth elements in nitride ceramic materials. **Mater**, v. 11, n. 5, p. 46-50, 1997.

XU, C.; HUANG, C.; AI, X. Mechanical property and cutting performance of yttrium reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti(C,N) composite ceramic tool material. **J. Mater. Eng. Perform.**, v.10, n. 1, p. 102-107, 2001.

XU, C.; HUANG, C.; AI, X. Toughening and strengthening of advanced ceramics with rare earth additives. **Ceramics International**, v. 32, n.6, p. 423-429, 2006.

YEOMANS, J. A. Ductile particle ceramic matrix composites - Scientific curiosities or engineering materials? **Journal European Ceramic Society**, v. 28, n.7, p.1543-1550, 2008.

YILMAZ, R.; KURT, A. O.; DEMIR, A.; TATLI, Z. **Effects of TiO<sub>2</sub> on the mechanical properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> plasma sprayed coating.** 2007. Journal of the European Ceramic Society. Volume 27. Issues 2-3. Pages 1319-1323.

YOKOYAMA, M. **Obtenção e Caracterização de Compósitos e Nanocompósitos de Alumina-Diamante.** 2008. 63p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade São Francisco, Itatiba. São Paulo.

ZHU, S., XU, B.S., YAO, J.K., **High Quality Ceramic Coatings Sprayed by High Efficiency Hypersonic Plasma Spraying Gun.** 2005. MSF 475-479, 3981-3984.

## APENDICE A - TRABALHOS PUBLICADOS

### TRABALHOS PUBLICADOS EM REVESTAS INDEXADAS

- DE ARAÚJO FILHO, OSCAR OLIMPIO; DE ARAÚJO, EVERTHON RODRIGUES; DE LIRA, HERONILTON MENDES; GONZALEZ, CEZAR HENRIQUE; **SILVA, NOELLE D'EMERY GOMES**; URTIGA FILHO, SEVERINO LEOPOLDINO. Manufacturing of AA2124 Aluminum Alloy Metal Matrix Composites Reinforced by Silicon Carbide Processed by Powder Metallurgy Techniques of High Energy Ball Milling and Hot Extrusion. MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE) **JCR**, v. 899, p. 25-30, 2017.
- DE ARAÚJO FILHO, OSCAR OLIMPIO GONZALEZ, CEZAR HENRIQUE; URTIGA FILHO, SEVERINO LEOPOLDINO; OLIVEIRA, C.A.N.; **SILVA, NOELLE D'EMERY GOMES**; AMBROZIO FILHO, F.. Secondary Hardening of an AISI M3:2 High Speed Steel Sinter 23 Hot Isostatic Pressed. MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE) **JCR**, v. 899, p. 361-365, 2017.
- PONTUAL, JÚLIA OLIVEIRA; **SILVA, N.D.G**; SANGUINETTI FERREIRA, R.A.; YADAVA, YOGENDRA PRASAD. Study of Stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite Ceramics in Crude Petroleum Environment for Inert Coating Applications in Petroleum Industry. Materials Science Forum (Online) **JCR**, v. 881, p. 318-322, 2016.

### TRABALHOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÕES

- GOMES, N. L.; DOMINGUES, R.O.; MOURA, V.L.; SILVA, N. D. G.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P..Effect of the addiction of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composites for coatings in aerospace turbines. Journal of aerospace technology and management. ACEITO 2019
- CONSTANTINO, B. S.; SILVA, N. D. G.; GONZALEZ, C. H.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P.. Effect of TiO<sub>2</sub> doping on the sintering behavior of Zr-based ceramic for use as TBC. CERÂMICA. ACEITO 2020.

### ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM NAIS DE CONGRESSO

- SILVA, N. D. G.; FERREIRA, R. A. S. ; Yadava,Y.P. . PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND STABILITY STUDY OF CERAMIC COMPOSITES Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- CeO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub> IN PETROLEUM FOR COATINGS OF METALLIC PARTS OF THE PETROLEUM INDUSTRY. In: 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, 2017, Curitiba-PR. Proceedings of International Congress of Mechanical Engineering. Rio de Janeiro: ABCM, 2017. v. Único. p. 1-7.

- BANDEIRA, J. M. ; SILVA, N. D. G. ; FERREIRA, R. A. S. ; Yadava, Y.P. . DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS BASEADOS EM ALUMINA-TITÂNIA REFORÇADOS COM ÓXIDO DE LANTÂNIO PARA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS INERTES EM TANQUES METÁLICOS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA. In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal - RN. 22º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2016.
- SILVA, N. D. G.; FERREIRA, R. A. S. ; Yadava, Y.P. . DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA-TITANIACERAMICS COMPOSITES REINFORCED WITH HO<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FOR FABRICATION OF INERT COATING IN METALLIC TANKS OF PETROLEUM INDUSTRY. In: 23º AMBM INTERNACIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING - COBEM 2015, 2015, RIO DE JANEIRO. Proceedings of COBEM 2015.: RIO DE JANEIRO: ABCM, 2015. v. ÚNICO. p. 1-6.
- PONTUAL, J. O. ; SILVA, N. D. G. ; FERREIRA, R. A. S. ; Yadava, Y.P. . STUDY OF STABILITY OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZRO<sub>2</sub> COMPOSITE CERAMICS IN CRUDE PETROLEUM ENVIRONMENT FOR INERT COATING APPLICATIONS IN PETROLEUM INDUSTRY. In: 23º AMBM INTERNACIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING - COBEM 2015, 2015, Rio de Janeiro. Proceedings of COBEM 2015. Rio de Janeiro: ABCM, 2015. v. ÚNICO. p. 1-4.